

Ladungsträger-Spektroskopie in einer organischen Zweischicht-Leuchtdiode

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Klaus Book
aus Neuss am Rhein

Marburg an der Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 07.05.2001 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Tag der mündlichen Prüfung am 14.05.2001

Inhalt

0	Einleitung.....	1
1	Materialien, Herstellung und Experimentelles.....	5
1.1	Präparation der OLED.....	5
1.2	Materialien.....	5
1.2.1	Transparente Anode	5
1.2.2	Lochleiter.....	8
1.2.3	Licht-Emitter (Elektronenleiter).....	12
1.2.4	Metall-Kathode.....	13
1.3	Herstellung von Radikal-Ionen.....	14
1.4	Elektrisch induzierte Absorption.....	15
1.5	EL- und Strom-Messungen	17
1.5.1	Strom-Spannung Kennlinie	17
1.5.2	Transiente Stromaufnahme.....	18
1.5.3	Stationäre und transiente Elektrolumineszenz.....	20
2	Ergebnisse und Diskussion	21
2.1	Transiente Strom-Aufnahme	21
2.1.1	Sperr-Fall.....	21
2.1.2	Durchlass-Fall	22
2.2	Elektrisch induzierte Absorption.....	24
2.2.1	Bestimmung des TDAPB ⁺ -Absorptionsspektrums	24
2.2.2	Spektrum der OLED.....	27
2.2.3	Löcherdichte in der HTL.....	29
2.3	Diskussion der elektrisch induzierten Absorption.....	33
2.3.1	Permanent geladene Fallen-Zustände.....	37
2.3.2	Eingebautes Potential	40
2.3.3	Ohmzität für Elektronen des Mg:Ag(10:1) Alq ₃ -Kontaktes.....	43
2.4	EL- und Strom-Messungen	49
2.4.1	Strom-Spannung Kennlinie	49
2.4.2	Elektrolumineszenz (EL).....	51

2.5	Alterung	61
2.5.1	Elektroden	61
2.5.2	HTL und ETL.....	62
2.6	Resultate für die OLED-Optimierung	75
2.6.1	Anoden-Material	75
2.6.2	Kathoden-Material.....	75
2.6.3	Lochleiter-Material.....	76
2.6.4	Emitter-Material	76
3	Zusammenfassung	78

0 Einleitung

Leuchtdioden aus III-V-Halbleitern haben sich in den letzten drei Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts in unser Alltagsleben hineingeschlichen. Damals waren die roten 7-Segment-Anzeigen in den ersten Taschenrechnern noch etwas befremdlich in die gewohnten Zahlen zu übersetzen, später fanden sich rote, runde Leuchtpunkte an immer mehr elektronischen und elektrischen Geräten. Dann kamen die ersten gelben und sogar grünen LEDs und in den achtziger Jahren galten diese immer gleich großen Lämpchen als etwas so Schönes, dass die blaue(!) Fernlicht-LED im VW-Golf eines der berühmtesten Bauteile der Elektronik wurde. Denn es liegt in der Natur der Sache, dass mit anorganischen Werkstoffen einige Farben sehr einfach und entsprechend billig zu realisieren sind, andere dagegen nur mit vielerlei Trickserei, so nämlich die kurzwelligeren Farben. Die gleiche Farben-Reihenfolge wiederholt sich zur Zeit bei den Halbleiter-Lasern: Der billige Laser-Pointer ist rot, der moderne ist grün. Unterdessen sind die LEDs noch effizienter und billiger geworden und erobern immer neue Gebiete, die bisher der guten alten Glühlampe vorbehalten waren, wie z. B. Zusatzbremslichter in Heckscheiben, Fahrrad-Rücklichter, aber auch Vorderlichter und konsequenterweise Taschenlampen.

Dennoch steht dem weiteren Siegeszug der anorganischen Elektrolumineszenz etwas Prinzipielles im Wege: Einkristalle sind aufwendig herzustellen, in ihrer Größe begrenzt und die Ausgangsstoffe sind zum Teil hochgiftig (Arsen).

Anders sieht es bei organischen LEDs (OLEDs) aus. Seit in den Achtzigern des vorigen Jahrhunderts entdeckt worden ist, dass organische Aufdampfschichten¹ und sogar Polymerfilme aus der Lösung² unter moderaten Spannungen zum Leuchten gebracht werden können, hat eine Aufholjagd begonnen, die erste Erfolge zeigt. Eine bläuliche Hintergrundbeleuchtung für LCD-Anzeigen vertreiben Casio und Sharp bereits seit 1996 in Armband-Uhren, Organizern u. Ä.. Die Möglichkeit der Mikrostrukturierbarkeit eröffnet den organischen Materialien aber auch die Verdrängung aller LCD-Display-Anwendungen, vom Autoradio (Pioneer 1998) bis hin zum Computerbildschirm (Prototyp mit 13 Inch-Diagonale, Sony 2001)³ Darüber hinaus gibt es schon großes Interesse der Waffentechnik an winzig kleinen und durchsichtigen Displays⁴, die in Helmen integriert mit einer entsprechenden Optik oder direkt auf der Sichtscheibe dem Steuermenschen alle erdenklichen Informationen bieten werden. Daher auch das finanzielle Engagement der US-Airforce (Air Force Office of Scientific Research, AFOSR, z. B. Ref. [31]) für solcherlei Forschung.

Diese neuen Entwicklungen werden möglich durch die amorphe Struktur aller beteiligten Materialien, eingeschlossen der stromzuführenden, ggf. durchsichtigen, Leiterbahnen. Denn so können komplette Bauteile von der Dicke nur eines Mikrometers kostengünstig aufgedampft oder aufgedruckt werden, wobei die geforderte Mikro-

Strukturierbarkeit zusammengesetzter Bauteile wie auch die Flexibilität großer Bildschirme keine prinzipiellen Probleme mehr darstellen.

Doch worin liegen die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede, wenn ein anorganischer Halbleiter oder wenn Plastik Strom führt und dabei leuchtet? In organischen Molekülen tritt eine Delokalisierung der Ladungsträger auf, sofern sie Kohlenstoff-Ketten oder -Ringe mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen enthalten. Hier sind die benachbarten Kohlenstoffatome in identischer Weise sp^2 -hybridisiert. Analog zu der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoff-Ebenen im Graphit kann ein Ladungsträger entlang dieser Ketten leicht verschoben werden. Jedoch erzwingt die Eindimensionalität dieses Ladungstransportes eine „Bandlücke“, wenngleich die Endlichkeit der Kette zu einer Lokalisierung der Ladungsträger ähnlich wie in amorphen Halbleitern führt (Anderson-Lokalisierung). Somit bildet sich auch hier keine echte Bandstruktur aus. Dennoch wird zur einfacheren Beschreibung der Transportprozesse in konjugierten Polymeren eine Analogie zu den anorganischen, einkristallinen Halbleitern herangezogen: Die Valenzband-Zustände entsprechen den energetisch Höchsten der besetzten π -Molekülorbitale (HOMOs), die Leitungsband-Zustände den energetisch Niedrigsten unter den unbesetzten π^* -Molekülorbitalen (LUMOs). Der strahlende Zerfall eines Exzitons ist in organischen Materialien nichts anderes als eine Rückführung eines angeregten Moleküls in seinen Grundzustand. Da diese Anregung auf genau einem Molekül lokalisiert ist, muss diese Exziton-Art sehr klein sein (Frenkel-Typ) und eine entsprechend hohe Coulomb-Energie aufweisen. Diese liegt im Bereich eines halben Elektronenvolt, wohingegen anorganische Halbleiter Exzitonen-Bindungsenergien lediglich in der Größenordnung von kT haben (Wannier-Typ).

Zwischen benachbarten Molekülen findet der Ladungsträger-Transport durch „Hüpfen“ statt, wie es analog in amorphen, anorganischen Halbleitern beschrieben wird (z.B. a-Si:H). Dieser Mechanismus führt zwar zu sehr niedrigen Ladungsträger-Beweglichkeiten und damit auch zu kleinen Leitfähigkeiten. Jedoch liegen typische Elektrodenabstände in OLEDs im Bereich von nur hundert Nanometern, so dass bereits kleine angelegte Spannungen zu beträchtlichen Feldstärken führen, die ihrerseits einen hohen Stromfluss verursachen können.

Eine typische Einsicht-LED besteht aus einer solch dünnen, organischen Schicht, die sich Sandwich-artig zwischen zwei Elektroden befindet. Um eine effiziente Elektrolumineszenz zu erreichen, muss man durch geeignete Wahl der Materialien gewährleisten, dass beide Ladungsträger-Sorten gleichermaßen gut in die organische Schicht eindringen können, um in möglichst großem Abstand von den Elektroden aufgrund ihrer gegenseitigen Coulomb-Anziehung zu Elektron-Loch-Paaren zu rekombinieren und strahlend zu zerfallen. In der Praxis wird sich jedoch ein Majoritäts-Ladungsträger herausbilden, so dass der Großteil der Elektron-Loch-Paare in der Nähe der Gegen-Elektrode gebildet wird, oder sogar Majoritäts-Ladungsträger die Gegen-Elektrode erreichen und somit lediglich Joulsche Wärme produzieren. Ebenso werden

die bereits gebildeten Elektron-Loch-Paare bis etwa zehn Nanometer von ihrer Dipol-Bildladung zur (Metall-)Elektrode gezogen, so dass sie ebenfalls kein Licht aussenden können. Ein weiteres praktische Problem bei der Herstellung von Einschicht-OLEDs ist die unumgängliche Verwendung unedler Metalle mit niedrigen Austritts-Arbeiten für die optimale Elektronen-Injektion, da sie sehr reaktionsfreudig sind, sowohl mit Verunreinigungen wie Luft-Feuchtigkeit und -Sauerstoff, als auch mit den organischen Materialien selbst.

Die aufwendiger herzustellenden sog. Zweischicht-OLEDs umgehen elegant diese Problematiken. Ihr Name bezieht sich auf die Trennung von Loch-leitender und Elektronen-leitender Schicht, wobei Injektions-fördernde Zwischenschichten an den Elektroden für gewöhnlich nicht mitgezählt werden. Hier werden beide Ladungsträger-Sorten am Durchqueren der OLED gehindert, weil die Grenz-Fläche der beiden Schichten eine Energie-Barriere bildet. Der „Majoritäts“-Ladungsträger wird bezüglich Spannung und Zeit als erster injiziert und bildet an dieser Grenz-Fläche eine Anreicherungs-Schicht, die eine Feld-Verstärkung an der Elektrode der „Minoritäts“-Ladungsträger bewirkt. Die Rekombinations-Zone befindet sich ebenfalls unmittelbar an dieser Grenz-Schicht, so dass ihre Position durch Variation der Schicht-Dicken direkt eingestellt werden kann.

Für die weitere Optimierung der Zweischicht-OLEDs bleiben jedoch viele Fragen offen, weil sich das Zusammenspiel der Material-Parameter und ihr Grenzflächen-Verhalten komplexer darstellt als in Einschicht-OLEDs. Natürlich ist es möglich, die Materialien einzeln zu präparieren und zu vermessen, so ist z. B. eine Standard-Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit der Ladungsträger die Flugzeit-Bestimmung optisch erzeugter Ladungen im Feld einer möglichst dicken Schicht. Inwieweit diese Ergebnisse auf die realen Prozesse in einer „echten“, empirisch Effizienz-optimierten OLED übertragbar sind, ist jedoch kritisch zu sehen.

Es fehlt also an Methoden, einzelne Parameter bezüglich Injektion, Transport und Rekombination der Ladungsträger unmittelbar aus einer Zweischicht-OLED im normalen Betrieb herauszulesen.

Hier setzt die Auswertung der Elektrisch induzierten Absorption (EIA) der Ladungs-Träger an. In Kombination mit der Durchführung von Strom-Transienten und den etablierten Methoden der Strom-EL-Spannung-Messung sowie der Aufnahme der transienten EL unter variierten Bedingungen lassen sich sehr präzise eine Reihe von Aussagen über das Verhalten der Majoritäts-Ladungsträger im normalen Betrieb ableiten.

Die so gewonnenen Daten dienen teils als Grundlage und teils als Kontroll-Werte für analytische Modelle, wie sie von V. Nikitenko begleitend zu den Experimenten immer weiter verfeinert worden sind^{5;6;7}. So konnten quantitativ die Strom-Spannungs-Kennlinie, die relative Quanten-Effizienz, die Ladungs-Verteilungen in der OLED und auch die Spannungs-abhängige Anklingzeit der Elektrolumineszenz reproduziert

werden, wobei die Abhängigkeit dieser Größen von den Ladungsträger-Beweglichkeiten, deren Feld-Abhängigkeiten und den Barrieren-Höhen am Lochleiter-Elektronenleiter-Übergang dargestellt wird. Aktuell erweitert V. Nikitenko seine Berechnungen zum Anklingen der Elektrolumineszenz um den Einfluss von Fallen in der Elektronenleiter-Schicht. Insbesondere für kleine Spannungen übertreffen diese neuen Berechnungen die bereits erreichten guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen. V. Nikitenko gilt mein besonderer Dank für die fruchtbare Zusammenarbeit.

1 Materialien, Herstellung und Experimentelles

1.1 Präparation der OLED

Die Zweischicht-Leuchtdioden wurden von der Bayer AG in Uerdingen hergestellt. Die externe Leistungs-Effizienz wird mit 2lm/W angegeben. Als Substrat dient ITO-Glas (Baltracon 255), das mehrfach in verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt wurde. Hierauf wird bei 1800U/min eine wässrige Lösung Baytron® P AI 4083 (Bayer AG, Leverkusen) zu einer 50nm dicken Schicht aufgeschleudert. Diese Lösung enthält ca. 1,6gew% Feststoff, bestehend aus Polyethylen-Dioxithiophen (PEDT) und Polystyrol-Sulfonsäure (PSS) (Struktur-Formeln s. **Abbildung 1-1**)⁸. Nach einer Trocknung dieser Schicht bei 120°C wird eine 1,5 gew% Lösung 1,3,5-tris-(N,N-bis-(4,5-Methoxy-Phenyl)-Aminophenyl)-Benzol (TDAPB) aus Tetrahydrofuran (THF) aufgeschleudert. Ein Abtrag der PEDT/PSS-Schicht durch die TDAPB-Lösung findet nicht statt. Denn auch reines THF kann aufgeschleudert werden, ohne dass sich die Dicke der Substrat-Schicht verringert. Dagegen ist ein Vermischen beider Schichten zumindest auf molekularer Längen-Skala unvermeidlich, so dass die aufgeschleuderte Menge TDAPB zwar einer molekularen Dicke von 100nm entspricht, jedoch hiervon nur etwa 85...95nm molekular rein vorliegen (s. **Abbildung 2-10**, S. 34). Somit ist die elektrisch relevante Dicke der Loch-Leiter-Schicht („Hole Transport Layer“, HTL) kleiner als aus der topographischen Dickenmessung hervorgeht. Tatsächlich wird sich herausstellen, dass die experimentellen Werte für die Spannungs-abhängige Kapazität auf eine etwa 90nm dicke HTL deuten. Den Elektronenleiter und gleichzeitig Emitter bildet das zu 60nm Dicke aufgedampfte Tris-(8-hydroxyquinolino)-Aluminium (Alq₃). Als Metall-Kathode wurden gleichzeitig Magnesium und Silber aufgedampft, mit separat gemessenen Raten von 2,0nm/s und 0,2nm/s (Mg:Ag 10:1). Jeweils fünf Metall-Pfannen mit 6,0mm Durchmesser und mit 0,5mm breiten Kontakt-Stegen wurden auf ein 5x5cm²-Substrat abgeschieden. Die aktive Fläche der OLEDs beträgt somit 0,28(±0,02)cm². Zuletzt wurde über alle fünf OLEDs eine Glasplatte Gas-dicht geklebt. Das Energie-Schema der OLED ist in **Abbildung 1-2** dargestellt.

1.2 Materialien

1.2.1 Transparente Anode

Hochdotierte Polymere wie Polyanilin⁹ und Polypyrrol¹⁰ sind ursprünglich als billige Antistatik-Beschichtungen entwickelt worden, bevor man sie auch auf ihre Eignung als transparente OLED-Elektroden untersucht hat. Gleiches gilt für PEDT/PSS, das in verschiedenen Modifikationen von der Bayer AG vertrieben wird. In der für den OLED-Einsatz entwickelten Modifikation (AI 4083), ist der Anteil *großer* Gel-Teilchen in

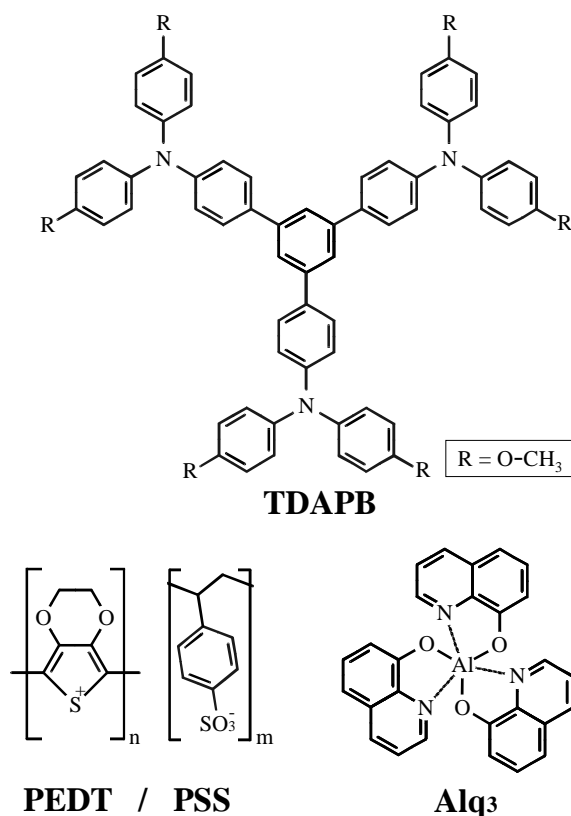


Abbildung 1-1: Struktur-Formel der eingesetzten Materialien. Das Starburst-Amin TDAPB wird als Lochleiter verwendet, Alq₃ stellt gleichzeitig den Elektronenleiter und den Emitter dar. Auf die ITO-Elektrode folgt als Loch-injizierende Zwischenschicht PEDT/PSS („Baytron® P“).

Lösung reduziert, um homogenere Filme durch bessere Filtrierbarkeit zu erreichen. Der spezifische Widerstand wird zu ca. 500Ωcm angegeben. Hieraus errechnet sich für einen 50nm dicken Film ein Widerstand von lediglich $2,5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ für einen Stromfluss senkrecht durch diesen Film. Wollte man mit diesem Material eine ITO-Elektrode vollständig ersetzen, muss man jedoch den Widerstand entlang des Filmes betrachten. Dieser Schicht-Widerstand liegt mit 100MΩ für einen 50nm dicken Film aber um Größenordnungen über dem des ITO mit einigen 10Ω. Deshalb kann man

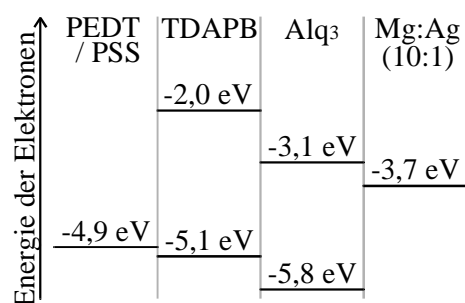


Abbildung 1-2: Energie-Schema der OLED.

dieses Material nicht als eigenständige Elektrode einsetzen, sondern verwendet es ausschließlich als Loch-injizierende Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat. Der hohe Widerstand in der Film-Ebene hat jedoch auch einen wichtigen Vorteil: Der PEDT/PSS-Film kann über die strukturierten ITO-Leiterbahnen aufgeschleudert werden, ohne Kurzschlüsse zu verursachen. Eine Strukturierung des PEDT/PSS ist daher nicht notwendig*.

Der Zweck dieser Loch-injizierenden Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat besteht nicht nur in der dann ohmschen Löcher-Injektion für viele Lochleiter-Materialien (z.B. MEH-PPV)¹¹. Der bedeutendere Grund für den PEDT/PSS-Einsatz besteht in der Verlängerung der Lebensdauer der OLED. Denn eine Hauptursache für die geringen Lebensdauern gewöhnlicher OLEDs ist die ITO-Zersetzung während des Betriebes. Dieses Phänomen ist in der Literatur ausführlich untersucht worden. So konnte gezeigt werden, dass sich Indium-Kationen aus der ITO-Oberfläche lösen und durch die organische Schicht driften¹². Man hat mit Plasma-Behandlung der ITO-Oberfläche gute Erfolge erzielt, da zum Einen die Rauigkeit der Oberfläche herabgesetzt wird und somit Feld-Inhomogenitäten vermindert werden^{†13} und zum Anderen eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes an der Grenzfläche den Austritt von Indium-Kationen verhindert.

Chao et al. beschreiben detailliert die Zersetzung des ITO, wobei sie als Initiator ausschließlich die hohen Feldstärken finden, die die Moleküle auseinander reißen¹⁴. So ist der eleganteste Weg, die ITO-Zersetzung zu verhindern, die Erniedrigung des elektrischen Feldes an der ITO-Oberfläche, denn wenn das interne Feld in der OLED nicht mehr bis an die ITO-Oberfläche heranreicht, werden hier keine Ionen mehr gebildet und herausgerissen, das ITO bleibt stabil. Genau das bewirkt eine Schicht aus dem leitfähigen PEDT/PSS: Sie schließt das interne Feld kurz, d. h. die PEDT/PSS-Schicht ist wie die ITO-Schicht praktisch feldfrei. Da man weiß, dass sich der ITO|PEDT/PSS-Kontakt ohmsch verhält, kann man das verbleibende Rest-Feld im PEDT/PSS, das ja noch auf die ITO-Oberfläche wirkt, nach dem Ohmschen Gesetz wie folgt abschätzen: Um eine typische Stromdichte von $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ zu erreichen, wird eine Feldstärke benötigt von $E = j \cdot \rho = 100 \text{ mA cm}^{-2} \cdot 100 \Omega \text{ cm} = 10 \text{ V cm}^{-1}$. Verglichen

mit einem internen Feld von typischerweise $E = \frac{5 \text{ V}}{100 \text{ nm}} = 5 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$, das zuvor an

der ITO-Oberfläche anlag, ist jenes Rest-Feld also verschwindend klein. Die Anode wird nun nicht mehr vom ITO gebildet, sondern von der Grenzfläche des PEDT/PSS

* Trotz des relativ hohen Oberflächenwiderstands kommt es mit „AI 4083“ zu einem Übersprechen in Passiv-Matrix Displays, wenn die ITO-Adresslinien einen Abstand $d < 500 \mu\text{m}$ haben. Die Bayer AG bietet daher seit kurzem eine neue Modifikation an (Baytron® P CH 8000), mit gleichen Injektions-Eigenschaften aber einem höheren spezifischen Widerstand $\rho = 10^5 \Omega \text{ cm}$. Dieses neue Material wurde aber in den hier untersuchten Devices nicht verwendet.

† Der positive Effekt der PEDT/PSS-Schicht im Hinblick auf eine erzielte Glättung der Anoden-Oberfläche wird in [13] beschrieben.

mit der Lochleiter-Schicht. Folglich ist auch die Größe der Austrittsarbeit des ITO irrelevant für die Transportprozesse in der OLED¹⁵, Analoges gilt auch für eine PEDT/PSS-Schicht auf Aluminium, Silber und Kupfer¹⁶. Im Gegensatz zu anderen Loch-injizierenden Zwischenschichten auf ITO hat das PEDT/PSS zudem den Vorteil, dass es aus wässriger Lösung aufgeschleudert wird und als Substrat für unpolare Aufschleuder-Lösungen, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF), problemlos eingesetzt werden kann. Ein Grund für dieses inerte Verhalten gegenüber unpolaren Lösungsmitteln ist neben dem ionischen Charakter seiner Komponenten auch die Verwendung der *polymeren* PSS. Bei der Herstellung des PEDT/PSS wird das Monomer Ethylendioxythiophen (EDT) in wässriger Lösung oxidativ polymerisiert und die sich bildenden Oligo-PEDT-Kationen werden von der anwesenden PSS in Lösung gehalten⁸. Aufgrund der eingesetzten Mengen von ca. 1gew.% EDT auf 6gew.% PSS wird nur ein Bruchteil der Sulphon-Säure-Reste in den Salz-artigen PEDT⁺/PSS⁻-Zustand überführt. PEDT-freie Ketten-Abschnitte werden wegen ihrer geringeren Polarität aus dem Polymer-Knäuel herausgedrängt und bilden so eine PSS⁽⁻⁾-Oberfläche. Experimentelle Hinweise auf diese Partikel-Bildung sind bislang folgende gewesen: i) Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen können mit dem „granular metal“-Modell^{17;18;19} beschrieben werden, welches im Fall eines kleineren Moleküls als Beimischung, nämlich PF₆, versagt²⁰ und ii) XPS- und UPS-Messungen zeigen eine erhöhte PSS⁻-Konzentration an der Oberfläche²¹; auch diese Anionen-Anreicherungs-Schicht ist bei kleineren Molekülen wie Tosylat(p-Methyl-Benzyl-Sulfonat) weniger stark ausgebildet²². Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden diese Morphologie der PEDT/PSS-Grenzfläche zur Lochleiter-Schicht bestätigen.

Als Austrittsarbeit für Löcher in die Lochleiterschicht wird von Pinner et al.²³ $\Phi_A = 4,9\text{eV}$ angegeben. Da in der vorliegenden Arbeit keine Löcher-Barriere zur Lochleiterschicht gesehen wurde und das HOMO des TDAPB aus der Zyklovoltametrie zu $\Phi_A = 5,1\text{ eV}$ angegeben wird²⁴, erscheint dieser Wert plausibel, selbst ohne mögliche chemische Reaktionen an der Grenzfläche PEDT/PSS|TDAPB zu berücksichtigen. Der tiefste Literatur-Wert für PEDT/PSS von $\Phi_A = 5,2(\pm 0,2)\text{eV}$ von Brown et al.²⁵ basiert auf Elektro-Absorptions-Messungen²⁶, bei denen die inneren Felder einer OLED-Anordnung mit Hilfe der Verschiebung der Absorption der jeweiligen Moleküle im Feld vermessen wurden. Wahrscheinlich führte dort eine Dipol-Schicht zu einer Angleichung mit dem HOMO-Niveau der HTL. Auch im vorliegenden Fall ist eine solche Nivellierung denkbar, so dass die rechnerische Potential-Stufe im Bauteil dann vollständig verschwindet.

1.2.2 Lochleiter

Die Anforderungen an das nicht emittierende Lochleiter-Material in einer Zweischicht-OLED sind vielgestaltig. Aus technologischer Sicht sollte es möglichst einfach

aufzubringen sein, also gute Löslichkeit in einem für das Aufschleuder-Verfahren geeigneten Lösungsmittel besitzen, wobei das Substrat nicht angegriffen werden darf. Da hier die Substrat-Oberfläche aus dem polymeren und polaren PSS besteht, ist diese Bedingung mit unpolaren Lösungsmitteln leicht zu erfüllen. Weiterhin müssen die Filmbildungs-Eigenschaften stimmen. So darf bei kleinen Molekülen keine Kristallit-Bildung auftreten. Doch Starburst-Moleküle, wie das TDAPB eines darstellt, sind bekannt für ihre geringe Kristallisations-Neigung. Auch liegt der Glaspunkt speziell des TDAPB mit $T_g = 112^\circ\text{C}$ sehr hoch²⁷, so dass die Beweglichkeit der Moleküle und damit die Möglichkeit zur Umorientierung in kristalline Strukturen eingeschränkt ist. Aus chemischer Sicht muss sowohl die Lage des HOMO-Niveaus als auch der HOMO-LUMO-Abstand zu den anderen Materialien der OLED passen: Das HOMO-Niveau muss flach genug sein, um die Löcher-Injektion aus der Anode ohne Überwindung einer Energie-Barriere zu ermöglichen. Andererseits soll es so tief liegen, dass die notwendige Energiebarriere zum HOMO des Elektronen-Leiters nicht zu groß wird, so dass sich hier zwar Löcher ansammeln, aber diese in genügendem Maße auch in die Elektronenleiterschicht eindringen können, um dort mit den Elektronen zu Exzitonen zu rekombinieren. TDAPB erfüllt in idealer Weise beide Bedingungen, denn seine HOMO-Energie von 5,1eV ist einerseits der Austrittsarbeit des PEDT/PSS mit 4,9eV sehr ähnlich, andererseits bildet es mit dem HOMO des Alq₃ eine Energiebarriere für Löcher von 0,7eV, was sich empirisch als ein günstiger Wert herausgestellt hat. Was den HOMO-LUMO-Abstand des Lochleiters betrifft, muss er aus zwei Gründen größer gewählt werden als der des Licht-Emitters: i) der Lochleiter darf das emittierte Licht nicht absorbieren; ii) die Energie-Differenz zwischen den LUMO-Niveaus des Lochleiters und des Elektronenleiters sollte wesentlich größer sein als die Differenz ihrer HOMO-Niveaus, damit die Elektronen an der möglichst großen Energie-Stufe zum LUMO des Lochleiters effektiver blockiert werden als die Löcher am selben Ort in Gegenrichtung. Während die Lage der o.g. Niveaus aus Zyklovoltametrie-Messungen nur abgeschätzt werden kann, ist die Differenz(!) der jeweiligen HOMO-LUMO-Abstände als Differenz der optischen Lücken spektroskopisch sehr genau bestimmbar, auch ohne die Energie des $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Übergangs exakt zu kennen^{*}: In **Abbildung 1-3** sind die Absorptions-Spektren beider Filme gegenüber gestellt. Die Lücke des TDAPB ist um 0,42eV größer als die des Alq₃. So hält also eine etwa $0,7\text{eV} + 0,4\text{eV} = 1,1\text{eV}$ hohe Barriere die Elektronen im Alq₃ zurück. Die Brechzahl-Dispersion des TDAPB ist in **Abbildung 1-4** dargestellt: Ein 830nm dicker Film auf Glas zeigt unterhalb der Absorptionskante Modulationen im Absorptions-Signal, die sich wegen Interferenzen im optisch dichteren Medium ausbilden. Wertet man die Lage der Extrema aus, indem man den Maxima (Minima) ganzzahlige (ganzzahlige plus 1/2) Vielfache der halben Wellenlänge zuordnet, erhält man die Brechzahl n für die entsprechende Wellenlänge.

^{*} Es wird vorausgesetzt, dass die Exzitonen-Bindungs-Energie für beide Materialien gleich ist.

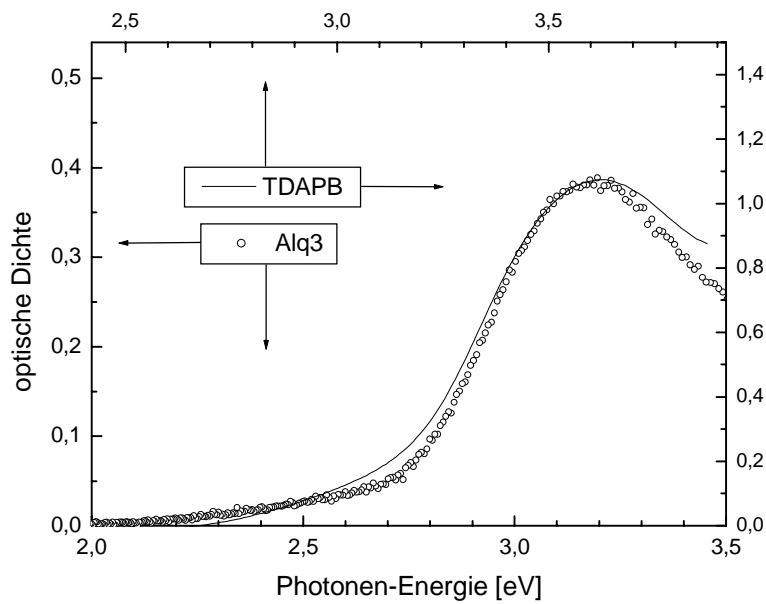


Abbildung 1-3: Vergleich der optischen Lücken von Filmen aus Alq₃ (200nm) und TDAPB (185nm). Die Energie-Skala ist um -0,42eV verschoben, um die höher-energetische Absorption des TDAPB mit der des Alq₃ in Deckung zu bringen.

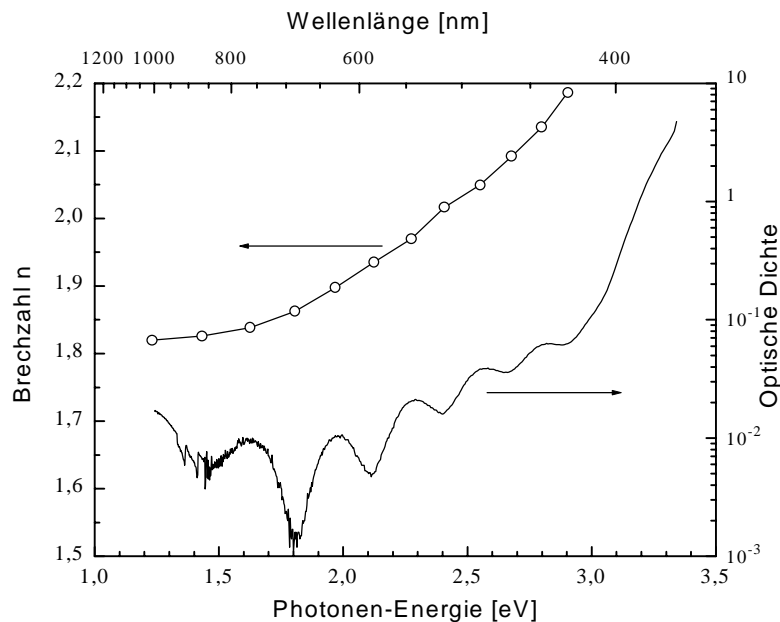


Abbildung 1-4: Brechzahl-Dispersion des TDAPB, errechnet aus der Modulation der Absorption eines 830nm dicken Filmes auf Glas. Unter der Annahme, dass im untersuchten Energie-Bereich die Brechkraft des TDAPB größer ist als die des Glases, resultieren die Absorptions-Maxima immer dann, wenn ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlänge mit der Dicke des Filmes übereinstimmen.

Da im betrachteten Wellenlängen-Bereich $n_{\text{TDAPB}} > 1,5 = n_{\text{Glas}}$ gilt, ist die Annahme des optisch dichteren Mediums an beiden Film-Grenzflächen korrekt. Für kleine Photonen-Energien $E \leq 1,5\text{eV}$ ist keine Absorption mehr nachweisbar und die Brech-Zahl erreicht einen praktisch konstanten Wert $n = 1,82(\pm 0,02)$. Für die relative Dielektrizitäts-Zahl folgt hieraus die untere Abschätzung $\epsilon_R = n^2(0) > n^2(1,5\text{eV}) = 3,3$. Über die Beweglichkeit des reinen TDAPB liegen keine Informationen vor. In 50% verdünnten Filmen in einer PVK*-Matrix (TDAPB:PVK) hat man mit Hilfe von TOF-Messungen† eine Beweglichkeit $\mu \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ bei nur schwacher Feld-Abhängigkeit gefunden²⁸. Um die Ohmizität des PEDT/PSS|TDAPB-Kontaktes zu untermauern und gleichzeitig eine Abschätzung für die Beweglichkeit der Löcher im TDAPB zu erhalten, wurde ein sog. Hole-only-device, d.h. eine Einsicht-Anordnung, die ausschließlich Löcher transportiert, hergestellt. Die Schichten-Folge ITO|PSS/PEDT|TDAPB|Au entspricht der anodischen Seite der OLED. Der Gold-Kontakt stellt sicher, dass die Löcher ungehindert aus der TDAPB-Schicht abfließen können, andererseits aber keine Elektronen injiziert werden. Wegen der großen Austritts-Arbeit des Goldes ($\Phi_A = -5,1\text{eV}$)²⁹ ist kein eingebautes Potential zu erwarten, so dass in **Abbildung 1-5** die positiven Äste der Temperatur-abhängigen Strom-Spannungs-Kennlinie ohne Spannungs-Korrektur direkt doppelt-logarithmisch dargestellt werden können.

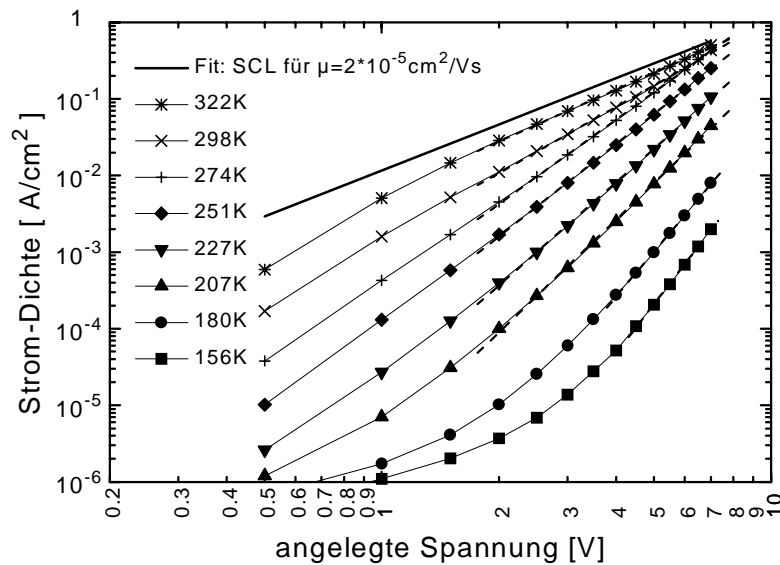


Abbildung 1-5: Temperatur-abhängige Kennlinien einer 1mm^2 -großen Einsicht-OLED ITO|PEDT/PSS|TDAPB (95nm)|Au. Für alle Temperaturen lassen sich die Kennlinien mit Potenz-Funktionen beschreiben. Bei hohen Temperaturen herrscht ein Fallen-freier Raumladungs-begrenzter Strom vor. Aus diesem sog. Child'schen Fall kann man eine Beweglichkeit der Löcher abschätzen.

* PVK = Poly-Vinyl-Carbazol

† TOF = Time Of Flight, Flugzeit-Experiment

Diese Kennlinien zeigen das für einen ohmschen Kontakt typische Verhalten: i) Alle Kennlinien lassen sich mit einer Potenz-Funktion anfitten und ii) mit steigender Temperatur sinkt die Potenz ab und nähert sich einer quadratischen Abhängigkeit. Beides sind Indizien für einen Raumladungs-begrenzten Strom, wobei Potenzen $m > 2$ auf eine Beeinflussung durch Fallen-Zustände hindeuten. Im vorliegenden Fall verschwindet dieser Einfluss jedoch fast vollständig bei $T = 322\text{K}$ ($m = 2,3$), so dass aus diesem Strom mit Hilfe des Child'schen Gesetz $j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{d^3}$ die Beweglichkeit der Löcher abgeschätzt werden kann. Man erhält $\mu = 2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem in Ref.[28] gefundenen überein.

1.2.3 Licht-Emitter (Elektronenleiter)

Alq_3 ist eines der ältesten und bewährtesten Emitter-Materialien für Zweischicht-OLEDs. Es wurde schon 1985 als Emitter-Material patentiert³⁰ und war Bestandteil der legendären OLED von Kodak¹, die die weltweite, intensive Forschung auf diesem Gebiet ausgelöst hat. Alq_3 zeichnet sich durch eine hohe PL-Quantenausbeute aus, im Film wurden 32% gemessen³¹. Es ist leicht sublimierbar, wodurch sich eine hohe Reinheit des Materials erreichen lässt und ein Aufbringen auf uneingeschränkt jedes Substrat möglich wird. Seine Eigenschaften als OLED-Schicht hängen empfindlich von der Aufdampftrate ab. So berichten Chen et al.³² von einer Abnahme der Beweglichkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ nach $6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ bei 10^5V/cm , wenn diese Rate von 0,2 auf 0,7nm/s erhöht wird. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte OLED hat sich eine Aufdampftrate von 0,5nm/s bewährt. Ebenso scheint auch die Dichte des Materials von den Präparationsparametern beeinflusst zu sein, da sie von $1,3 \text{g/cm}^3$ bei üblichen Raten^{33,34} auf $1,55 \text{g/cm}^3$ bei extrem kleinen 0,5nm/min³⁵ anwächst. Inwiefern hierbei Kristallit-Bildung eine Rolle spielt, bleibt Spekulation. Die Lage des HOMO- und LUMO-Niveaus, nämlich 5,8eV bzw. 3,1eV³⁵ (3,0eV³⁶) passen sehr gut zu denen des TDAPB, da sowohl die Ansammlung von Löchern an der internen Grenzfläche unterstützt wird, als auch gleichzeitig das Entkommen der Elektronen in die Lochleiterschicht verhindert wird. Auf der anderen Seite dient das Alq_3 als Substrat für die Metall-Kathode. Sein tiefes LUMO verspricht zwar eine hervorragende Elektronen-Injektion aus allen unedlen Metallen. Aber die chemischen Reaktionen an solchen Alq_3 -Metall-Grenzflächen können gravierend sein, zumal die Metall-Atome beim Aufdampfen unter sehr gutem Vakuum in die Alq_3 -Schicht eindringen. Für Magnesium hat man Eindringtiefen von 2...3nm gemessen¹², bzw. das Eindringen einer 0,4nm Mg-Schicht entsprechenden Menge festgestellt³⁵. Als Reaktionsprodukte findet man Alq_3Mg^+ -Komplexe, im Falle einer Lithium-Kathode sogar Alq_3Li_3 -Moleküle³⁷. Wenn Kalzium aufgedampft wird, beobachtet man eine Verbesserung der OLED-Eigenschaften, wenn das Vakuum schlechter(!) ist, da das elementare Kalzium höchst reaktiv ist und das Alq_3 zerstört³⁸, es sei denn, die Kalzium-Atome finden genügend Sauerstoff im Rest-Gas vor,

mit denen sie als CaO-Zwischenschicht auf dem Alq₃ abgeschieden werden³⁹. Bezüglich der optimalen Dicke der Emitterschicht gibt es ein Dilemma: Zum einen sollte die Schicht möglichst dünn sein, damit geringe äußere Spannungen ausreichen, um hohe Felder zu bewirken. Zum anderen muss die Rekombinationszone genügend weit entfernt von dem Metall-Kontakt sein, da sonst der strahlende Zerfall der Exzitonen über Förster-Transfer⁴⁰, der bis zu 100nm beobachtet werden kann⁴¹, und/oder Exzitonen-Diffusion zum Metall gelöscht wird. Darüber hinaus muss auch ein Löcher-Leckstrom durch die Elektronen-Leiter-Schicht („Electron Transport Layer“, ETL) vermieden werden. Das üblicherweise gefundene Optimum von 50...60nm erklärt sich jedoch nicht nur hieraus, sondern auch aus dem Phänomen der Selbst-Interferenz in einer Halb-Kavität. So et al. konnten zeigen, dass unter Variation der Alq₃-Dicke neben dem bekannten Maximum bei 60nm Dicke die Quanten-Effizienz ein Minimum bei 140nm Dicke durchläuft, in dem das Spektrum zudem eine Doppelpeak-Struktur aufweist⁴². Diese Beobachtung können die Autoren erklären, wenn sie als Rekombinationszone die Grenzfläche zum Lochleiter annehmen und dann die Interferenz des ausgesandten Lichts mit sich selbst berechnen.

1.2.4 Metall-Kathode

Die Metall-Kathode muss die Injektion der Elektronen in das bei 3,1eV liegende LUMO des Alq₃ sicherstellen. Zunächst kommen also eine Reihe von unedlen Metallen mit einer entsprechend kleinen Austrittsarbeit von $\Phi_A \leq 3,5\text{eV}$ in Frage. Jedoch hat sich für die Injektion aus diesen Metallen gezeigt, dass die Verhältnisse anders liegen, als die LUMO- Φ_A -Differenzen allein versprechen. Hier hat insbesondere die Gruppe um R. Salaneck zahlreiche XPS- und UPS-Untersuchungen u. A. an Kalzium-, Natrium-, Rubidium und Aluminium-Grenzflächen vorgenommen⁴³ und gezeigt, dass es vielmehr auf die chemischen Eigenschaften der Metalle ankommt denn auf die Austrittsarbeiten der reinen Metalle. Die empirisch gesicherte Tatsache, dass sich die Elektronen-Injektion in Alq₃ aus Mg:Ag(10:1) nicht mehr verbessern lässt, wird jedoch kontrovers diskutiert: I. H. Campbell wendet für die Beschreibung der Elektronen-Injektion aus unedlen Metallen in Alq₃ erfolgreich das Schottky-Modell⁴⁴ an, wobei für alle Metalle mit einer Austrittsarbeit $\Phi_A \leq 3,6\text{eV}$ die selbe 0,6eV-Energiebarriere durch „Pinning“ auftritt⁴⁵. S. Barth et al. zeigen dagegen das Versagen sowohl der Fowler-Nordheim-Theorie für Tunnel-Injektion⁴⁶ als auch der Richardson-Schottky-Theorie für thermionische Emission und bestätigen dagegen die Monte-Carlo-Simulation von Wolf et al., bei der mit einer Energie-Barriere von 0,5eV gerechnet wird^{47;48}. Jonda et al. betonen wiederum die Rolle der Grenzflächen-Zustände dieses Kontaktes⁴⁹. Ihr Experiment der sog. inneren Photo-Emission liefert eine fast doppelt so hohe Energie-Barriere von 0,79eV. Auch das andere Extrem einer vernachlässigbaren Injektions-Barriere findet sich in der Literatur: P. E. Burrows et al. interpretieren die Kennlinien für ITO|TPD|Alq₃|Mg:Ag(10:1)-OLEDs mit Alq₃-Schichten unterschiedlicher Dicke als

Fallen-beeinflussten Raumladungs-begrenzten Strom durch die Alq₃-Schicht, wobei deren Morphologie eine ungewöhnlich hohe, intrinsische Fallendichte bedingt⁵⁰. Die Autoren finden ein Potenz-Gesetz für die Strom-Spannungs-Kennlinie mit $m = 8 \pm 0,5$ bei sehr niedrigen Werten für die Beweglichkeit $\mu_e = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Tatsächlich ist bei einem solch niedrigen Wert für die Beweglichkeit das Auftreten eines SCL-Stromes auch noch bei Anwesenheit einer Energie-Barriere von $0,5(\pm 0,05) \text{ eV}$ für die Injektion möglich, wie Monte-Carlo-Simulationen von Wolf et al. gezeigt haben⁵¹.

Letztendlich hat sich Magnesium als Elektronen-Injektor für Alq₃ durchgesetzt, wobei zur chemischen Stabilisierung gegen Oxidation zu Mg(OH)₂⁵² und zur Verbesserung der Haftung auf dem Substrat 10 Volumenprozent Silber beigemischt sind. Der geringe Silber-Anteil lässt die Austrittsarbeit des Magnesiums noch unbeeinflusst⁵³, verhindert aber das Wachsen von Mikrokristallen, die sich von dem Substrat ablösen würden⁵⁴. In der Tat wird ein teilweises Ablösen auch noch bei Verwendung von Mg:Ag(10:1)-Kathoden nach längerer Lagerung als sog. „dark spots“ beobachtet⁵⁵. Die Güte des Kontaktes ist empfindlich von dem Vakuum während der Magnesium-Abscheidung beeinflusst. Im Gegensatz zu Elektroden aus Kalzium oder Aluminium hat sich hier ein extremes Vakuum mit Rest-Druck $p < 10^{-9} \text{ mbar}$ (ultra high vakuum, UHV) als vorteilhaft erwiesen⁵⁶.

1.3 Herstellung von Radikal-Ionen

Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums und des Absorptionsquerschnitts der Radikal-Kationen wurden diese in Lösung hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan (CH₂Cl₂) gewählt, weil es ein ausreichend großes spektrales Fenster hat, gegenüber dem Oxidationsmittel stabil ist und auch keine Reaktion mit den untersuchten organischen Molekülen zeigt. Getrocknet wurde das Lösungsmittel unter Argon-Atmosphäre in einer Destille mit Hilfe von Phosphorpentoxid (P₂O₅). Das Reaktionsgefäß besteht aus einem 50ml fassenden Glaskolben, an den eine 1cm-Quarzküvette angeschmolzen ist. Es wird evakuiert, mit Argon befüllt und mit einer Septumkappe verschlossen. Sowohl die Stammlösung der organischen Substanz als auch die Lösung des Oxidationsmittels werden mit Einwegspritzen bzw. Mikrospritzen durch das Septum eingebracht. Das Reaktionsprodukt wird ohne Zeitverlust in dem Küvetenschacht des Spektrometers (Perkin Elmer Lambda 9) vermessen. Da keine *scharfen* Absorptions-Maxima zu erwarten sind, kann eine hohe Scangeschwindigkeit von 240nm/min gewählt werden. Bei einem Spektralbereich von 250...1000nm ist eine Messserie im 5min-Takt möglich. Die Spektren, die für die Auswertung herangezogen worden sind, blieben mindestens eine Stunde reproduzierbar, die Radikal-Kationen sind also ausreichend stabil. Eine Verfälschung der Spektren durch die Absorption des Oxidationsmittels konnte ausgeschlossen werden, denn das Spektrum des Oxidationsmittels wurde separat kontrolliert um sicher zu gehen, dass seine

Konzentration genügend niedrig ist. Um genügend hohe optische Dichten in der 1cm-Küvette zu erhalten, wurden etwa 10 μ M Lösungen angesetzt. Als Oxidationsmittel wurde Antimonpentachlorid (SbCl₅) verwendet. Eine 1M Lösung in Dichlormethan (Aldrich) wurde 1:100 in getrocknetem Dichlormethan verdünnt. Diese Konzentration war ausreichend, um bei nur tropfenweiser Zugabe zu 20ml Stammlösung eine deutliche Änderung des Spektrums zu erzielen. Die Zunahme der Gesamtmenge der zu untersuchenden Lösung wurde berücksichtigt.

1.4 Elektrisch induzierte Absorption

Die Anzahl der Ladungsträger in einer OLED ist abhängig von der angelegten Spannung. Die Art der Ladungsträger zu identifizieren und deren Spannungs-Abhängigkeit zu quantifizieren, ist das Ziel der im folgenden beschriebenen Messanordnung (vgl. M. Redecker in [57]). Wegen der geringen Größe der zu erwartenden Absorptionsänderung ist die Anwendung eines Modulations-Messverfahrens unter Verwendung eines Phasen-empfindlichen Messverstärkers (engl. „lock in amplifier“ = LIA) unumgänglich. Hierbei muss austariert werden, dass die gewählte Modulations-Frequenz einerseits so hoch ist, dass eine zufriedenstellende Rauschunterdrückung erreicht wird, andererseits jedoch die Perioden genügend lang andauern, dass stationäre Verhältnisse etabliert sind. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ist eine optimale Frequenz von 333Hz gefunden worden. Die OLED ist also mit einer Schaltzeit von 1,5ms ein- bzw. ausgeschaltet worden, während die Änderung der Absorption in Abhängigkeit von der Einschalt-Spannung detektiert wurde. Zur Aufnahme der EIA-Spektren über einen Wellenlängen-Bereich 600...950nm wurde eine 100W Halogenlampe benutzt, deren Licht durch einen Einfach-Monochromator (Oriel 7240) auf die OLED abgebildet wurde. Das von der rückseitigen Metall-Kathode reflektierte Licht induziert in einer Silizium-Photodiode (Lamda-Physik, UDT Pin 10) proportional eine Spannung, deren modulierter Anteil der LIA (Stanford Research SR830) in der Phase der OLED-Spannungspulse (Toellner TOE7720) ausgewertet. Da es messtechnisch nicht möglich war, den unmodulierten (DC-) Spannungswert der Photodiode mit dem LIA aufzuzeichnen, musste diese DC-Messung mit einem Digital-Voltmeter (Keithley DMM 199) anstelle des LIA vorgenommen werden. Hieraus kann der Quotient aus LIA-Modulations-Signal und DC-Signal I_{LIA}/I_{DC} gebildet werden. Dieser Wert ist leider nur *proportional* zu der relativen Absorptionsänderung $\Delta I/I_0$, da der LIA die Rechteck-Modulation als Sinus interpretiert und das Licht durch die OLED zwei Mal geführt wird. Beide Korrekturen gleichen sich jedoch bis auf einen Faktor -1,1 aus, mit dem der LIA-Wert multipliziert werden muss. Insgesamt bedeutet das für eine Umrechnung des LIA-Wertes I_{LIA}/I_{DC} in die dekadischen Absorption A :

$$A = x \cdot c \cdot \varepsilon = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg\left[1 + \left(\frac{-\Delta I}{I_0}\right)\right] = -\lg\left[1 + \left(\frac{I_{LIA}}{I_{DC}} \cdot 1,1\right)\right]$$

mit x = Dicke des absorbierenden Mediums;

c = Konzentration des Stoffes;

ε = dekadischer Absorptions-Koeffizient;

I_0 = Intensität des einfallenden Lichts;

I = Intensität des auslaufenden Lichts;

$\Delta I = I_0 - I > 0$;

I_{LIA}/I_{DC} = LIA-Messwert der modulierten Spannung geteilt durch DC-Spannung der Photodiode, wobei diese Spannungen zu den Licht-Intensitäten proportional sind.

Neben der Absorptionsänderung verursacht die angelegte Spannung natürlich auch eine mehr oder weniger intensive Elektrolumineszenz (EL), deren Maximum bei 522nm (2,38eV) zwar energetisch über der Kationenbande liegt, deren niederenergetischer Ausläufer jedoch bis weit in den zu untersuchenden Bereich ragt. Dieses Licht bewirkt einen negativen Beitrag zum LIA-Wert. Mit Kanten-Filtern („Rotglas“ RG-630nm bzw. RG-705nm) vor der Photodiode kann dieser Beitrag effizient unterdrückt werden, wobei das EIA-Spektrum an seiner hochenergetischen Flanke entsprechend abgeschnitten wird. Bei stabilen, nur schwach leuchtenden Proben kann die EL auch ohne Filter als konstanter Offset einfach subtrahiert werden. Da das breite Absorptions-Maximum der Kationen bei 1,60eV als einziger Beitrag der EIA identifiziert ist, genügt es, das Absorptions-Verhalten der OLED in Abhängigkeit von der Spannung bei nur einer Wellenlänge zu messen. Als Lichtquelle wird nun ein 1,59eV-Halbleiterlaser verwendet. Wegen der geringen Divergenz des Laserstrahls kann die Photodiode mit Rotglasfilter (RG-705nm) ohne Signaleinbußen in zwei Meter Abstand von der OLED aufgestellt werden, so dass die störende EL nicht mehr detektierbar ist. Die Messung der spannungsabhängigen EIA mit dem Laser liefert derart rauscharme Ergebnisse, dass auch eine differentielle EIA-Messung möglich ist: Anstatt die OLED nach jedem Spannungspuls wieder kurzzuschließen, wird ein kleiner Spannungshub $\Delta U = 2,0V$ konstant gehalten und eine Offset-Spannung über den gesamten Spannungsbereich $U = -3V \dots 10V$ durchfahren. Diese Messung liefert also die Ableitung nach der Spannung der ursprünglichen EIA-Messung. Da während dieser differentielle Messung die Offset-Spannung minutenlang an der OLED anliegt, beweist die experimentelle Übereinstimmung, dass die gewählte Schaltzeit von 1,5ms ausreichend ist, um stationäre Verhältnisse herzustellen, es treten keine langsameren Prozesse auf. Also ist die differentielle EIA-Messung als Test für die ursprüngliche Messung zu sehen und liefert dann die selbe Information. Es gibt kein Signal bei doppelter Frequenz, der sog. 2. Harmonischen, wie es bei Elektro-Absorptions-Messungen beobachtet werden kann^{58;59;60}, da hier nicht mit einer Sinus-Spannung, sondern mit einem Rechteck angeregt wird und entsprechend auch nur eine Rechteck-

förmige Antwort möglich ist. Dennoch kann die Aufnahme des Signals über möglichst viele Harmonische sinnvoll sein, da man dann die Fourier-Komponenten der Rechteck-Spannung erhält. Jede Abweichung hiervon muss das Anklingen der Antwort widerspiegeln, denn eine Aufsummierung dieser Komponenten ergibt ein zeitaufgelöstes Signal. In der Praxis waren keine Abweichungen von der Rechteck-Form zu erkennen, was wiederum die richtige Wahl der Schaltzeit von 1,5ms bestätigt. Es sei abschließend noch einmal darauf hingewiesen, dass es keinen Zugang zu dem absoluten Wert für die Absorption der Löcher gibt, sondern bedingt durch die LIA-Technik immer nur vergleichende Werte. Es ist nicht trivial, einen Nullpunkt oder einen sonstigen Absolutwert anzugeben.

1.5 EL- und Strom-Messungen

1.5.1 Strom-Spannung Kennlinie

Die Aufnahme der Strom-Spannung Charakteristik der OLEDs erfolgte mit einem integrierten Strom-/Spannungsquelle-Spannungs-/Strommessgerät (source measure unit, SMU 236 von Keithley). Da die OLEDs verkapselt geliefert worden sind, erübrigte sich eine Messung im Vakuum. So sind also auch die temperaturabhängigen Kennlinien nicht unter Vakuum-Bedingungen im eigentlichen Sinn gemessen worden, auch wenn zum Erreichen der N(l)-Temperatur die Umgebung der OLED evakuiert werden musste. Die mechanische Belastung hierbei führte bei einem sehr langsamen Temperaturzyklus von fünf Stunden zu keiner Beschädigung des Bauteils, die Messungen waren reproduzierbar. Der Vorteil der SMU gegenüber einfacheren Spannungsquellen ist ihr elektronisch unterdrückter Innenwiderstand, denn bei den hohen Strömen der großflächigen und effizienten OLEDs fällt sonst schon ein Teil der Spannung über dem üblicherweise 50Ω betragenden Innenwiderstand der Spannungsquelle ab (vgl. **Abbildung 1-6a**), wie folgende Abschätzung für etwa 10V angelegte Spannung zeigt: $U = j \cdot A \cdot R = 100\text{mA/cm}^2 \cdot 0,28\text{cm}^2 \cdot 50\Omega = 1,4\text{V}$. Allerdings beträgt auch der ITO-Widerstand je nach Position der OLED auf dem Substrat $50\ldots 70\Omega$, so dass immer unterschieden werden muss zwischen der Kennlinie der OLED als gesamtem Bauteil und der Kennlinie über der *inneren* Spannung, die über der HTL und der ETL abfällt, also unter Berücksichtigung des Spannungsverlustes über dem ITO-Kontakt. Zur Vereinfachung wird auch im Folgenden nur vom Widerstand der ITO-Elektrode die Rede sein, obwohl streng genommen sämtliche Zuleitungen zu den inneren Schichten HTL und ETL gemeint sind. Für die Bestimmung dieses ITO-Widerstands wird der Versuchsaufbau für die transiente Strom-Messung benutzt, wie sie im folgenden Unterkapitel beschrieben wird.

1.5.2 Transiente Stromaufnahme

Das Einschalt- und Ausschalt-Verhalten des OLED-Stroms wurde aufgezeichnet, um die Zeitkonstante des Bauteils zu bestimmen und über die Integration des Stromes dessen Kapazität zu errechnen. Darüber hinaus wird aber auch das Zeitverhalten des Entlade-Stromes selbst im Hinblick auf den ursprünglichen Sitz der abfließenden Ladungen untersucht. Ein Puls-Generator (Toellner TOE 7720) liefert die Probenspannung an die OLED, die über den internen Messwiderstand des Oszillographen (Hewlett Packard HP 0815) geerdet ist (**Abbildung 1-6a**). Betrachtet man die OLED vereinfachend als Platten-Kondensator (**Abbildung 1-6b**), also die HTL und ETL als Dielektrika, die keinen Strom führen, erwartet man einen Einschaltstrom:

$$I_{\text{EIN}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{U}{R} = \frac{U_0 - \frac{Q}{C}}{R}. \quad \text{Mit der Lösung dieser Differential-Gleichung:}$$

$$Q = U_0 \cdot C \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{R \cdot C}\right)\right) \quad \text{folgt:} \quad I_{\text{EIN}} = \frac{U_0}{R} \cdot \exp\left(\frac{-t}{R \cdot C}\right)$$

und analog gilt für den Ausschaltstrom: $I_{\text{AUS}} = -I_{\text{EIN}}$.

Der zeitliche Verlauf der Spannung ist bereits in obigem Ansatz für die Ladung Q enthalten: $U = Q/C = U_0 \cdot [1 - \exp(-t/RC)]$. Die Zeitkonstante $\tau := R \cdot C$ bestimmt also die Verzögerung, mit der eine angelegte äußere Spannung als innere Spannung an der HTL und ETL tatsächlich anliegt. Wie aus dem vereinfachten Schaltbild in **Abbildung 1-6b** hervorgeht, setzt sich der Widerstand R zusammen aus dem Innenwiderstand der Spannungsquelle $R_{\text{SPQ}} = 50\Omega$, dem Messwiderstand des Oszillographen $R_{\text{OSZ}} = 50\Omega$ und dem Widerstand der Zuleitungen zu den Elektroden-Flächen, was in guter Näherung gleich dem ITO-Widerstand ist: $R_{\text{ITO}} \approx 60\Omega$. Dieser Gesamt-Widerstand $R = R_{\text{SPQ}} + R_{\text{OSZ}} + R_{\text{ITO}}$ ist aus dem Auflade- bzw. Entlade-Strom

$$\text{in zweierlei Weise errechenbar: Sowohl i) über die Zeitkonstante } \tau = R \cdot C = R \cdot \frac{\int I dt}{\Delta U}$$

$$\text{als auch ii) unabhängig davon über das Ohmsche Gesetz für } t = 0: R = \frac{\Delta U}{I_0}, \text{ womit der}$$

Quotient aus der Amplitude des Spannungspulses und des Entladestromes bei $t = 0$ gemeint ist. In **Abbildung 1-7** ist der Spannungs-Abfall über dem Innen-Widerstand des Oszillographen R_{OSZ} während der Entladung der OLED von 0,1V auf 0V dargestellt. Das exponentielle Abklingen kann mit dem Ersatz-Schaltbild in **Abbildung 1-6b** erklärt und ausgewertet werden. Der Fit für diese Spannung

$$U_{\text{osZ}} = 31\text{mV} \cdot \exp\left(\frac{-t}{1,24\mu\text{s}}\right) \text{ liefert eine Zeitkonstante } \tau = 1,24\mu\text{s}. \text{ Gegenüber diesem}$$

relativ großen Wert sind die Zeitkonstanten der beteiligten Spannungsquellen und Messgeräte sicher zu vernachlässigen. Darüber hinaus errechnet sich ein

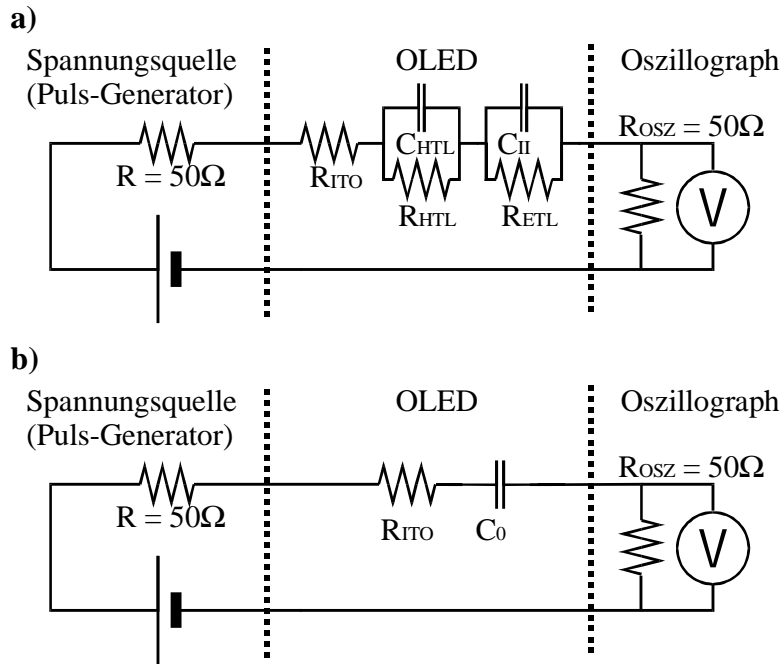


Abbildung 1-6: a) Ersatz-Schaltbild für das Experiment „Transiente Strom-Aufnahme“. b) Vereinfachung für den Fall, dass die OLED keinen DC-Strom führt (z.B. im Sperr-Fall).

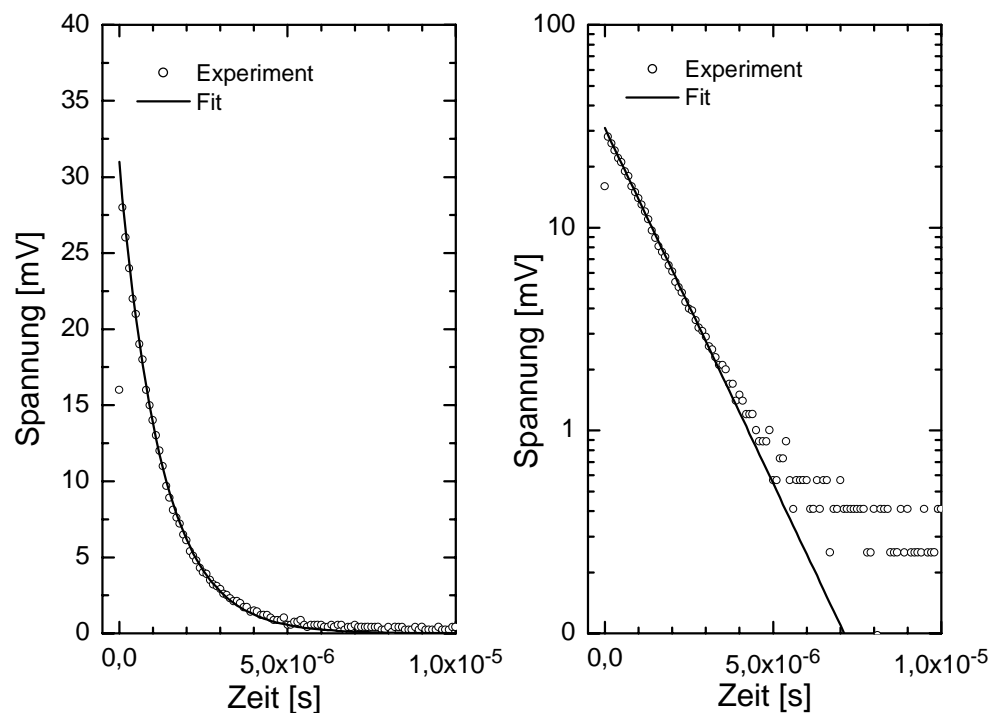


Abbildung 1-7: Lineare und einfach logarithmische Auftragung der Spannung über dem internen 50Ω -Widerstand des Oszillographen, während eine Spannung von $0,1V$ über der OLED abgeschaltet wird. Der exponentielle Fit liefert den ITO-Widerstand und die „äußere“ Kapazität C_0 der OLED.

ITO-Widerstand nach i) zu

$$R_{ITO} = \frac{\tau}{\int I dt} - (R_{OSZ} + R_{SPQ}) = \frac{1,24\mu s}{7,5nF} - 100\Omega = 65\Omega$$

und nach ii) zu

$$R_{ITO} = \frac{\Delta U}{U_{OSZ}/R_{OSZ}} - (R_{OSZ} + R_{SPQ}) = \frac{100mV}{31mV/50\Omega} - 100\Omega = 61\Omega.$$

Bestätigt werden diese Werte für den ITO-Widerstand aus der Kennlinie des ohmschen Bauteils ITO|PEDT/PSS|Al, die der eines 65Ω-Widerstandes entspricht⁶¹.

1.5.3 Stationäre und transiente Elektrolumineszenz

Für die Charakterisierung einer OLED ist es üblich, die Einsatz-Spannung der Elektrolumineszenz (EL) und die relative Quanten-Effizienz über den gesamten Bereich der Betriebsspannung zu messen. Mit Hilfe eines Photonen-Vervielfachers („photo multiplier“, PM) konnte mit sehr hoher Empfindlichkeit die EL in der Nähe der Einsatz-Spannung untersucht werden. Hierzu wurde der Messaufbau der „transienten Stromaufnahme“ beibehalten und der PM (Hamamatsu H3460-04) direkt vor die OLED positioniert. Der PM war dabei im Einzelne-Photonen-Zählmodus geschaltet, d. h. jedes einfallende Lichtteilchen verursacht einen Strompuls, der in einen schnellen Vorverstärker (Stanford Research SR445) geleitet wird. Dieser gibt dann einen Spannungspuls aus, der in einem Vielkanal-Analysator (multi channel analyser, Stanford Research SR430) als ein einzelnes Ereignis der Zeit zugeordnet wird, die seit dem Einschalt-Trigger-Signal des Pulsgenerators verstrichen ist. Um ein statistisches Bild der Zeitabhängigkeit der EL zu erhalten, können bis zu 30'000 Durchläufe automatisch aufsummiert werden. Da bereits bei sehr kleinen EL-Intensitäten die Photonen-Einschläge in den PM zu schnell aufeinander folgen, um jedes Mal eine Lawine auszulösen, wird der PM mit steigender EL-Intensität mehrfach mit Neutralglas-Filtern und durch teilweises Schließen seiner Blenden-Öffnung desensibilisiert. Bei jeder Empfindlichkeits-Veränderung fand eine relative Kalibrierung statt, und auch das aufgenommene Zeitfenster wurde so angepasst, dass sowohl das Anklingen der EL als auch ihr stationärer Wert in Einem erfasst wurde.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Transiente Strom-Aufnahme

Als Reaktion auf eine aufgeprägte, äußere Spannung baut sich in der OLED eine innere Feld-Verteilung auf, die letztlich für den Stromfluss durch die organischen Schichten verantwortlich ist. Nach dem Coulombschen Gesetz sind elektrische Felder mit den Ladungsdichten ursächlich miteinander verknüpft:

$$\nabla \cdot D = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_R \cdot E) = \rho \Rightarrow \nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_R} .$$

Das bedeutet, dass die Feld-Verteilung als Summe der Felder zwischen gegengleichen Elementarladungen beschrieben werden kann („Feldlinien-Bild“). Für die Interpretation der Strom-Transienten sind zwei Folgerungen aus dem Coulombschen Gesetz wesentlich: i) In der OLED einschließlich ihrer leitfähigen Elektroden muss zu jedem Zeitpunkt die gleiche Menge positiver wie negativer Ladung vorhanden sein, da die elektrischen (Metall-) Zuführungen immer feldfrei bleiben müssen. ii) Eine unipolare Ladungs-Ansammlung bewirkt eine Feld-Veränderung, folglich sind die Aussagen „Abwesenheit von Ladungsträgern“ und „Konstanz des elektrischen Feldes“ gleichbedeutend.

2.1.1 Sperr-Fall

Für den gesamten Spannungsbereich, in dem die ITO-Seite der OLED negativ gepolt ist, folgen sowohl die Einschalt-Ströme als auch die Ausschalt-Ströme exakt dem Gesetz für die Auf- und Entladung eines Platten-Kondensators (s. „Transiente Strom-

Aufnahme“, S. 18): $I_{\text{EIN/AUS}} = \frac{\Delta U}{65\Omega} \cdot \exp\left(\frac{-t}{1,24\mu s}\right)$. Die Integration dieser Ströme geteilt

durch die jeweilige Spannung ΔU ergibt einen gemeinsamen Wert für die Kapazität:

$$C_0 = \frac{\int I dt}{\Delta U} = 7,5nF .$$

Aus dem rein exponentiellen Verhalten des Stromes lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Ladungen, die das Sperrfeld erzeugen, können ungehindert, d.h. mit der theoretisch minimalen Zeitkonstanten $\tau = 1,24\mu s$, abfließen. Sie sitzen also nicht im Volumen der organischen Schichten, da sonst ein zusätzlicher Widerstand bis zum Erreichen der Elektroden zu überwinden wäre. Das wiederum würde sich äußern in einem langsameren Abklingen des Stromes (s. unten: „Durchlass-Fall“), was jedoch nicht beobachtet wird. Also sitzen die positiven Ladungen an der Grenzfläche $\text{Alq}_3|\text{Mg:Ag}(10:1)$ und die negativen Ladungen entsprechend an der Grenzfläche $\text{PEDT/PSS}|\text{TDAPB}$ (vgl. **Abbildung 2-11a**, S. 36). Das innere Feld, das von diesen

Ladungsträgern erzeugt wird, erstreckt sich über die Dicke der beiden Schichten $d = 150\text{nm}$, so dass die mittlere Dielektrizitätszahl ϵ_R für die beiden Schichten berechnet werden kann: $\epsilon_R = (C \cdot d) / (A \cdot \epsilon_0) = 4,5$. Dieser Wert liegt deutlich über den typischen Dielektrizitätszahlen von Matrix-Polymeren wie z.B. $\epsilon_R = 2,5$ für Polystyrol⁶² und auch noch über denen von konjugierten Polymeren wie PPV mit $\epsilon_R = 3,8$ ⁶³, was auf eine ungewöhnlich hohe Polarisierbarkeit der eingesetzten organischen Materialien schließen lässt.

2.1.2 Durchlass-Fall

Für die Entlade-Ströme beim Abschalten positiver Spannungen (d.h. ITO positiv gepolt) erhält man deutliche Abweichungen vom oben beschriebenen, exponentiellen Verhalten. In **Abbildung 2-1** sind diese Ströme für ausgewählte Spannungen exemplarisch aufgetragen. Um diese besser miteinander vergleichen zu können, wurde die jeweilige Stromstärke durch den Wert der abgeschalteten Spannung geteilt. In der einfach logarithmischen Auftragung in **Abbildung 2-1** würden also alle Graphen die selbe Gerade ergeben, wenn die Ladungs-Verteilung analog den Verhältnissen des Sperr-Falls wären. Tatsächlich findet sich diese Identität mit der hier zum Vergleich ebenfalls dargestellten Kurve für $-0,5\text{V}$ nur bei sehr kleinen Spannungen bis $+0,2\text{V}$. Für größere Spannungen zeigen sich immer größere Verzögerungen für die Entladung des Bauteils. Diese bedingen wiederum ein Anwachsen des Integrals des dargestellten Wertes I / U_0 über die Zeit, also der Kapazität $C = Q / U_0$ der OLED. Ab einer Spannung von etwa $3,0\text{V}$ fallen die Graphen wieder aufeinander. Hier gibt es eine konstante Kapazität von $18,4\text{nF}$, wobei $3/4$ der Ladung mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{II} = 3,59\mu\text{s}$ abfließen. Gegenüber der Kapazität im Sperrfall $C_0 = 7,5\text{nF}$ liegt nun eine um den Faktor 2,5 erhöhte Kapazität vor. Es muss also eine Verminderung des effektiven Abstandes der positiven und negativen Ladung in der OLED stattgefunden haben, d.h. der Plattenabstand des Kondensators ist nun reduziert und somit die Kapazität erhöht. Welche Ladungsträger-Art in die OLED eingedrungen ist, kann jedoch erst mit Hilfe der EIA entschieden werden.

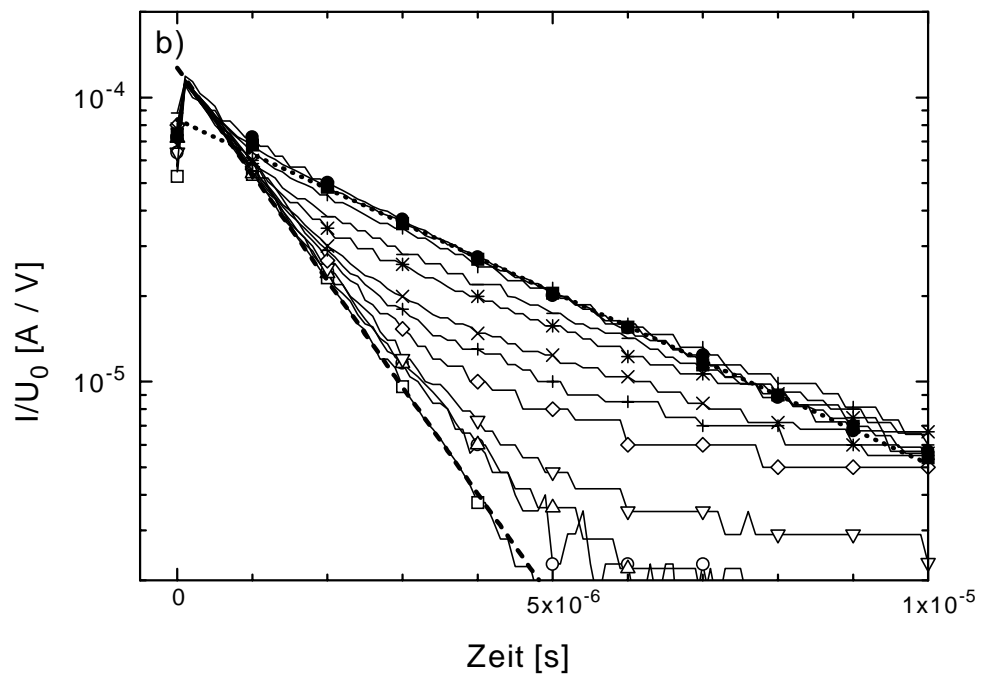
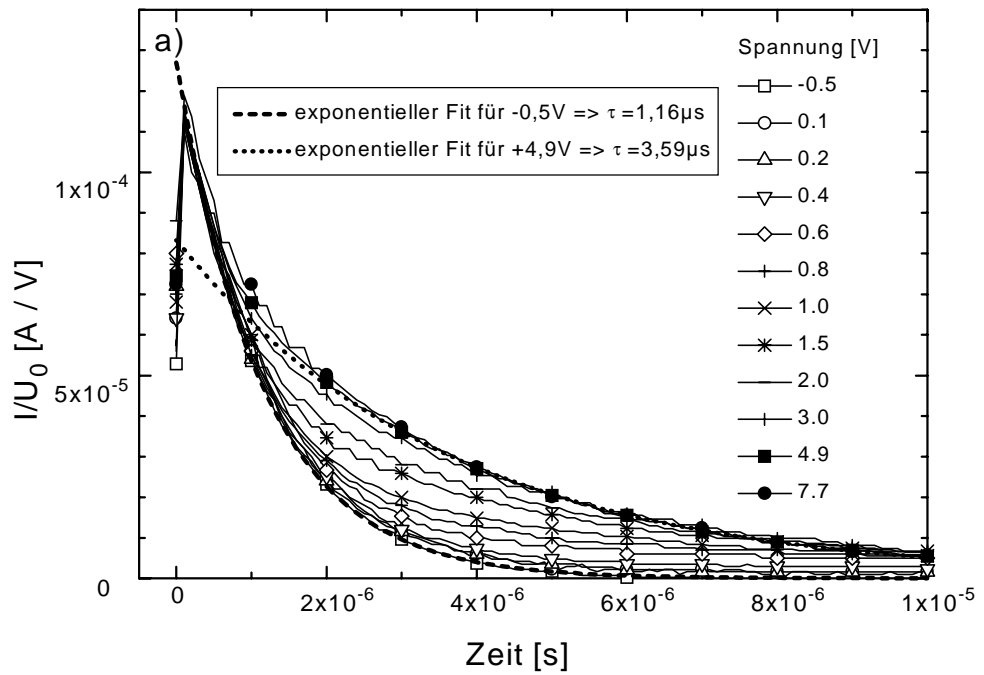


Abbildung 2-1: Ausschalt-Ströme der OLED bei variiert Spannung. a) lineare, b) einfach logarithmische Darstellung. Für die bessere Vergleichbarkeit des Zeit-Verhaltens sind die Stromstärken durch die jeweilige Spannung geteilt. So liegen alle Graphen für den Bereich negativer Spannungen (gemessen ab -3V) deckungsgleich mit dem für -0,5V, da sie ebenfalls ein rein exponentielles Verhalten zeigen.

2.2 Elektrisch induzierte Absorption

2.2.1 Bestimmung des TDAPB⁺-Absorptionsspektrums

Der Absorptionsquerschnitt eines „Lochs“ in der Lochleiterschicht kann leider nicht unmittelbar durch Einwiegen und Spektroskopieren ermittelt werden, wie es bei seinem neutralen Lochleitermolekül problemlos möglich ist. Um dennoch an diese Information zu gelangen, kann man jedoch in der Lösung die den Löchern entsprechenden Radikal-Kationen durch Oxidation herstellen und spektroskopisch analysieren. In **Abbildung 2-2** ist das Absorptionsspektrum einer 7,8 μ M TDAPB-Stammlösung in 20ml CH₂Cl₂ dargestellt. Die hellgelbe Lösung zeigt ihr erstes Absorptions-Maximum bei 3,62eV. Hier beträgt der molare Extinktions-Koeffizient $\epsilon = 77000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Unter sukzessiver Zugabe von 10 μ M SbCl₅-Lösung wächst eine niederenergetische Bande bei 1,64eV heraus. Die ersten Spektren zeigen noch einen gemeinsamen, sog. isosbestischen, Punkt bei 3,42eV. Die Existenz des isosbestischen Punktes ist ein notwendiges Kriterium für die Annahme, dass die Entstehung einer neuen Molekülart proportional zu der Abnahme der ursprünglichen ist. Im vorliegenden Fall erscheint es plausibel, dass die TDAPB-Moleküle maximal *ein* Elektron an das SbCl₅ abgegeben

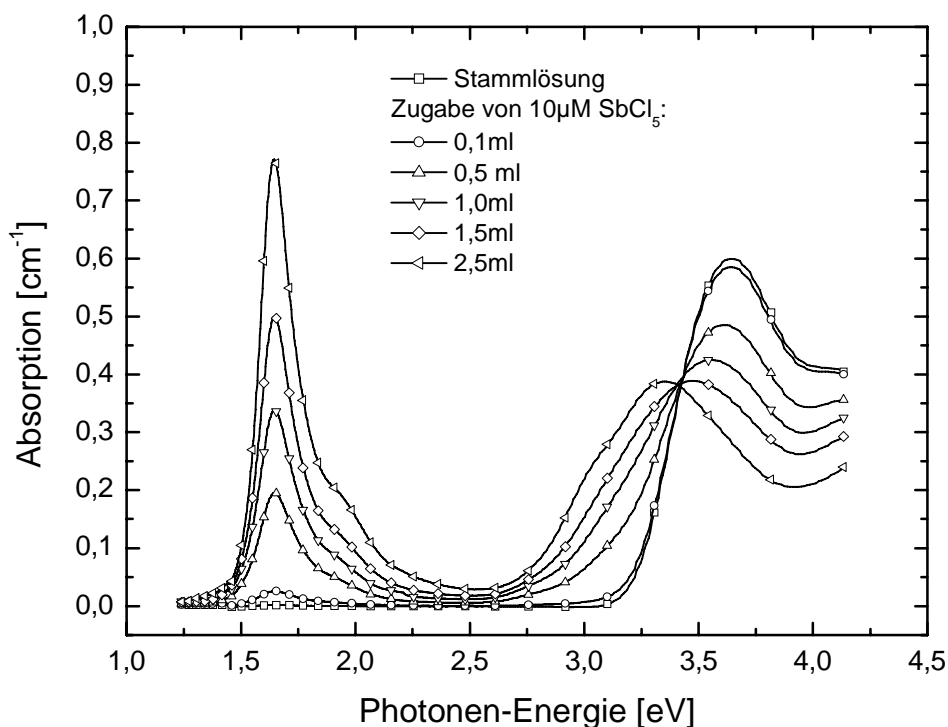


Abbildung 2-2: Absorptions-Spektren einer 7,8 μ M TDAPB Stammlösung in 20ml CH₂Cl₂ unter sukzessiver Zugabe von 10 μ M SbCl₅. Es wächst eine nieder-energetische Bande bei 1,64eV heraus. Die ersten Spektren zeigen noch einen gemeinsamen, sog. isosbestischen, Punkt bei 3,42eV. Es ist die jeweilige Gesamtmenge an eingesetzter Oxidations-Mittel-Lösung angegeben.

haben und danach als Gemisch aus TDAPB⁺-Radikalen und neutralen Molekülen stabil geblieben sind. Somit ist die Abnahme der TDAPB-Konzentration gleichzusetzen mit der Zunahme der TDAPB⁺-Konzentration. Diese Annahme ist aber nur bei geringen Radikal-Konzentrationen streng erfüllt, da ja der isosbestische Punkt nur hier existiert (**Abbildung 2-2**). Also ist es nicht möglich, eine reine TDAPB⁺-Lösung herzustellen und auszuwerten, sondern man kann nur durch Extrapolation der ersten Absorptionsänderungen das Kationen-Spektrum abschätzen. Das Ergebnis ist dann das Absorptionsspektrum einer hypothetischen 7,8μM Kationen-Lösung, wie in **Abbildung 2-3** dargestellt. Die Schwierigkeit der Extrapolation besteht in der Tatsache, dass die erste, etwa 0,5eV breite Absorptionsbande des neutralen Moleküls nach der Oxidation nicht verschwindet, sondern lediglich um 0,4eV bathochrom verschiebt. Die Lage und Stärke dieser verschobenen Kationen-Bande ist deshalb nicht exakt bestimmbar. Die Konsequenzen für die Bestimmung der niederenergetischen Kationen-Bande sind jedoch nicht gravierend. Da es an dieser spektralen Position keine Absorption des neutralen Moleküls gibt, kann die Form des Spektrums unmittelbar aus der Absorption des Gemisches aus neutralen und oxidierten Molekülen abgelesen werden. Der Wert des Absorptionskoeffizienten kann jedoch nur abgeschätzt

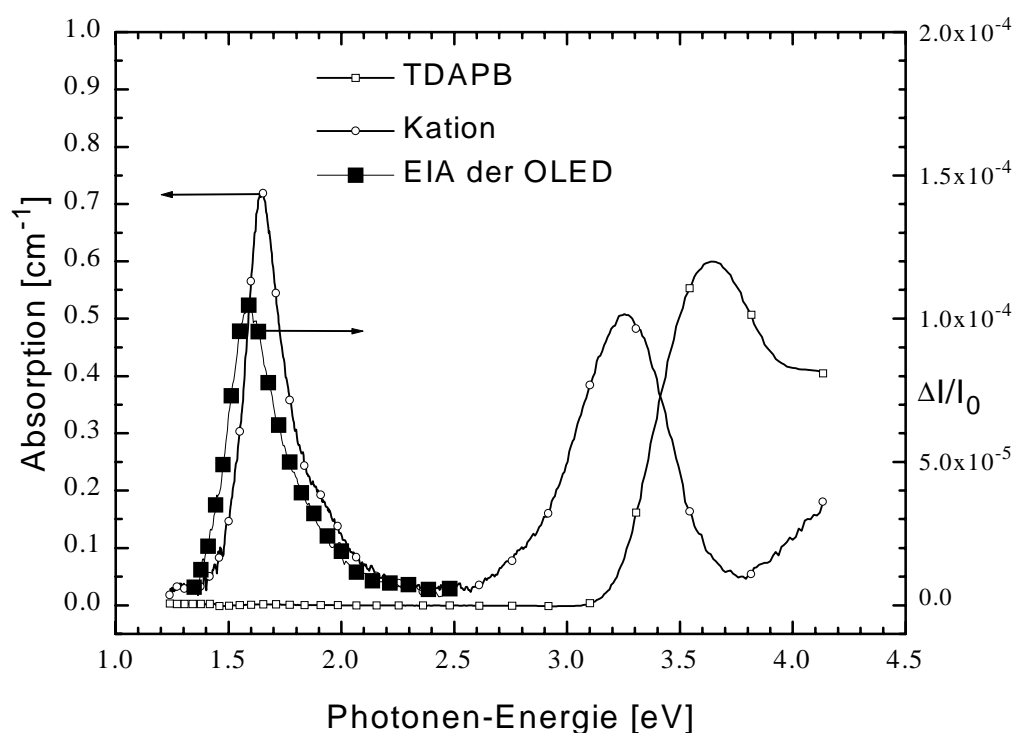
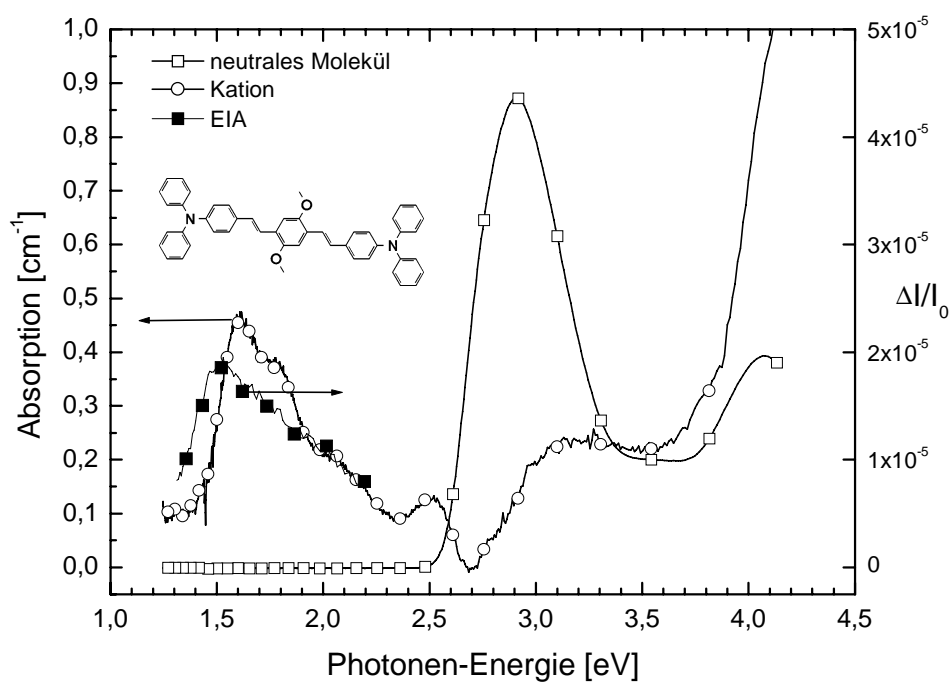
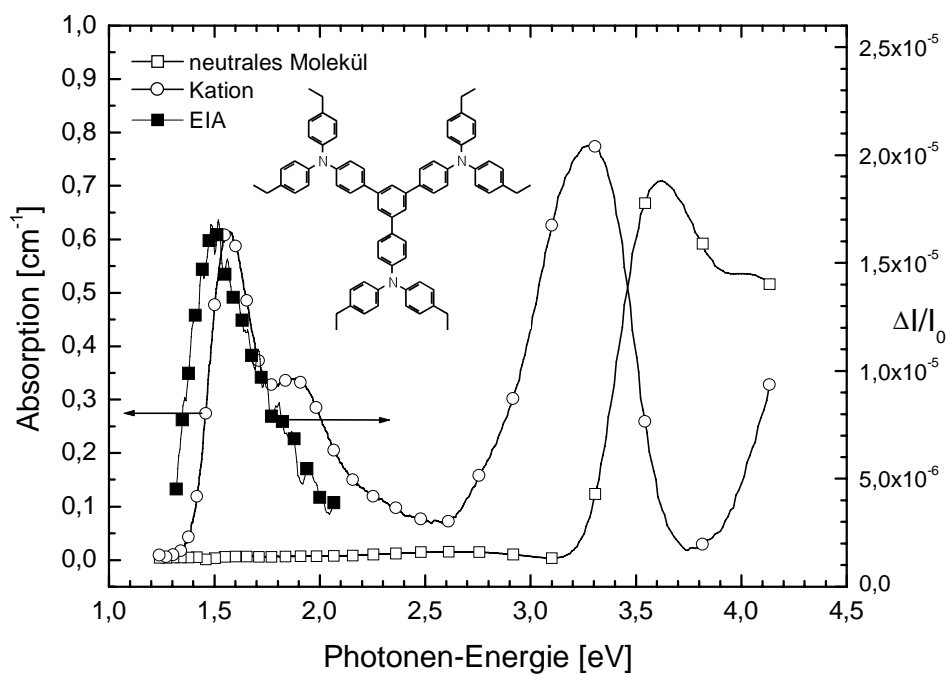


Abbildung 2-3: Absorptions-Spektrum einer 7,8μM TDAPB-Lösung sowie die Extrapolation für eine hypothetische 7,8μM TDAPB⁺-Lösung der entsprechenden Radikal-Kationen. Darüber ist das elektrisch induzierte Absorptions-Spektrum („EIA“) der Löcher in der TDAPB-Schicht der OLED eingezeichnet.



Abbildungen 2-4; 2-5: Neutral- und Kationen-Absorption eines weiteren Starburst-Amins und eines Arylamin-PPV-Modell-Moleküls. Die elektrisch induzierten Spektren der Löcher-Absorption in Einschicht-LEDs zeigen die typische Rot-Verschiebung und Verbreiterung analog dem TDAPB in der OLED.

werden. So ergibt sich für die niederenergetische Kationen-Bande bei 1,64eV ein molarer Extinktions-Koeffizient $\epsilon = 104000 (\pm 25000) \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. In **Abbildung 2-3** ist zum Vergleich der spektralen Lagen auch das Spektrum der Löcher im Festkörper, d. h. in der Lochleiterschicht der OLED, eingezeichnet, wie es aus der EIA erhalten wird. Dieses EIA-Spektrum ist um 40meV rotverschoben und um 40% verbreitert, wie es typischerweise bei vielen Oligomeren beobachtet werden kann. Z.B. wird von Sexi-Thiophen (T6) eine Verschiebung des Maximums von 1,59eV auf 1,50eV beschrieben⁶⁴. Zum Vergleich sind in den **Abbildungen 2-4** und **2-5** eigene Messungen an zwei weiteren Lochleitermolekülen dargestellt. Die Rotverschiebung und die Verbreiterung sind also auf einen Solvatations-Effekt zurückzuführen, so dass in **Abbildung 2-3** tatsächlich ausschließlich Kationen für die beiden Spektren verantwortlich sind. Nimmt man vereinfachend an, dass ein Kation in der Lösung über die Breite seiner Bande integriert den selben Absorptions-Wirkungsquerschnitt hat wie ein Loch in der Lochleiterschicht, errechnet sich für die Löcher-Absorption $\sigma = 1,23 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ bei 1,60eV. Mit diesem Wert kann also spektroskopisch die Löcherdichte in einem TDAPB-Film abgeschätzt werden.

2.2.2 Spektrum der OLED

Das Spektrum der EIA wird bei der Messung wie oben beschrieben immer von der EL der Probe überlagert. Bei kleinen Spannungen und genügend stabilen Proben ist die EL jedoch lediglich von vergleichbarer und konstanter Amplitude am Detektor, so dass auch ohne Verwendung von Filtern zwischen der OLED und der Silizium-Diode ein Absorptions-Spektrum erhalten wird, das dann um den Wert des EL-Signals verschoben ist, wie in **Abbildung 2-6** dargestellt. Bei höheren Spannungen ist die Verwendung von Filtern unvermeidbar, so dass zwar der hochenergetische Anteil des Spektrums oberhalb 2eV abgeschnitten wird, jedoch das Maximum (1,60eV) und die niederenergetische Flanke immer unbeeinträchtigt aufgenommen werden können. Der Verlauf dieser Spektren ist Spannungs-unabhängig. Das gilt selbst im negativen Spannungs-Bereich, d.h. bei negativ gepoltem ITO. Obgleich dieses Spektrum bereits als das der Radikal-Kationen des TDAPB identifiziert worden ist, wurden modifizierte OLEDs hergestellt, um einen Einfluss der anderen Schichten auszuschließen: i) Eine Probe ohne Alq₃, also mit der Schichten-Folge ITO|PEDT/PSS|TDAPB|Mg:Ag, zeigte eine schwache, blaue EL des TDAPB, die wiederum als negativer Offset die Amplitude des EIA-Spektrums verkleinert, wie in **Abbildung 2-7** gezeigt ist. Der Verlauf des EIA-Spektrums selbst ist jedoch identisch mit dem der OLED. ii) Eine Probe ohne PEDT/PSS, nämlich ITO|TDAPB|Alq₃|Mg:Ag, zeigte ebenfalls das selbe EIA-Spektrum. In Sperr-Richtung, d.h. wenn das ITO negativ gepolt ist, konnte jedoch keinerlei Signal gesehen werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass ausschließlich die TDAPB-Schicht für die detektierte Absorptions-Änderung verantwortlich ist. Die Rolle der PEDT/PSS-Schicht

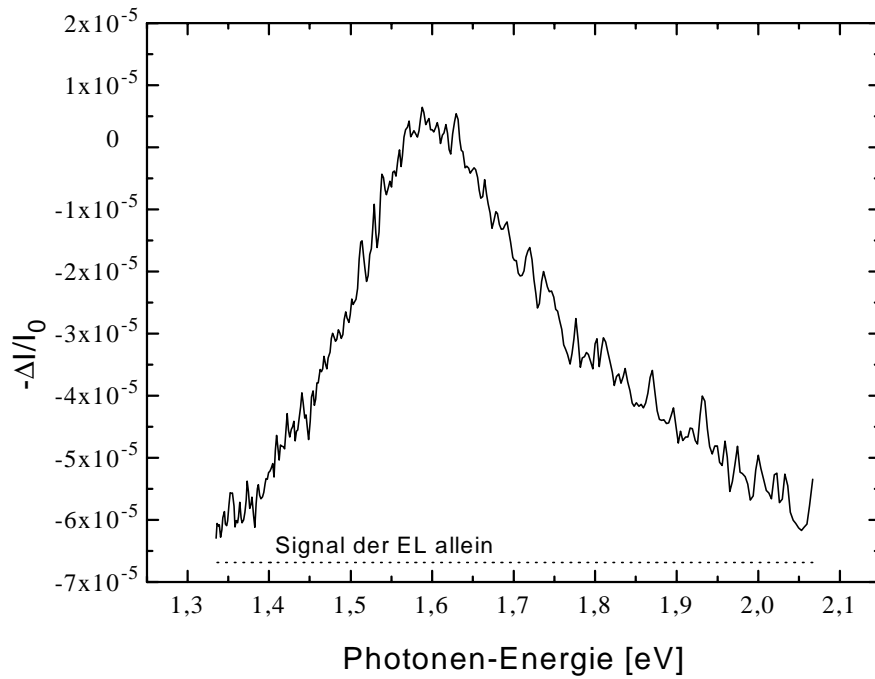


Abbildung 2-6: EIA der OLED, überlagert von einem konstanten EL-Signal.

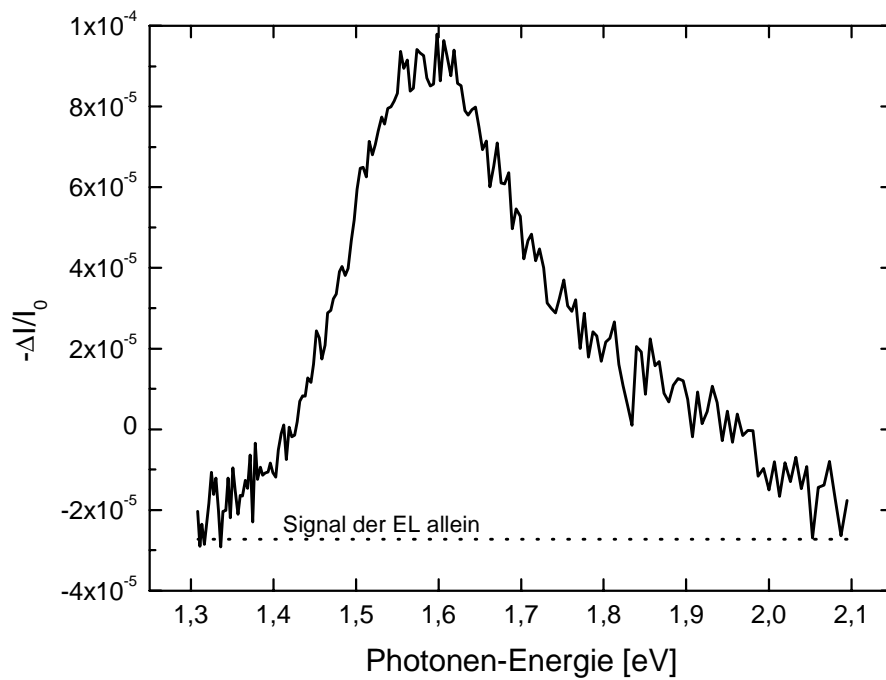


Abbildung 2-7: EIA einer modifizierten OLED ohne Alq_3 . Das EL-Signal aus der TDAPB-Schicht ist als konstanter Offset eingezeichnet.

ist hierbei interessant, da sie zum einen nicht notwendig ist, um das Absorptions-Signal in Vorwärts-Richtung zu erhalten, aber im praktisch stromlosen Sperr-Fall dieses Signal induziert. Dabei kann diese Schicht nicht selbst Absorptions-Änderungen zeigen, da sie ja feldfrei bleibt (s. Kap. „Transparente Anode“, S. 5). Ein weiterer Hinweis darauf, dass die EIA ausschließlich den Löchern in der HTL zuzuordnen ist, ist die quantitative Übereinstimmung mit der zu erwartenden Löcher-Absorption, was im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

2.2.3 Löcherdichte in der HTL

Die EIA bei 1,59eV-Laser-Licht und variabler Amplitude der Rechteck-Spannung (s. **Abbildung 2-8**) liefert Aufschluss über die Dichte der Löcher in der HTL der OLED.

Sperr-Fall

Zunächst soll der Bereich der negativen Spannung (Sperr-Spannung) betrachtet werden. Hier ist die EIA negativ. Das bedeutet, dass mehr Licht durch die OLED transmittiert wird, wenn diese in Sperr-Richtung gepolt ist, als wenn sie kurzgeschlossen ist. Da ja auch in diesem Spannungs-Bereich das unveränderte Spektrum der Löcher gefunden worden ist, muss auch dieses negative Signal allein von der Löcher-Absorption herrühren. Dies bedeutet, dass Löcher im Sperr-Feld vernichtet bzw. aus der HTL herausgezogen werden. Konsequenterweise müssen also Löcher in der HTL vorhanden sein, auch wenn noch gar keine äußere Spannung an der OLED anliegt. Da der Prozess reversibel ist, wird umgekehrt die selbe Löcher-Dichte wieder erzeugt, wenn die Sperr-Spannung abgeschaltet wird. Aus der Proportionalität der EIA zu der angelegten Spannung kann man eine Flächen-Dichte $\Delta n_h / \Delta U$ vernichteter Löcher pro Einheits-Spannung errechnen: Der lineare Fit aus **Abbildung 2-8** liefert $(I_{LIA}/I_{DC})/\Delta U = 2,05 \cdot 10^{-5} V^{-1}$, so dass sich für die Spannungs-proportionale Absorption folgender Wert errechnet (s. Kap. „Elektrisch induzierte Absorption“, S. 15):

$$\frac{\Delta A}{\Delta U} = -\lg \left[1 + \left(\frac{I_{LIA}/I_{DC}}{\Delta U} \cdot 1,1 \right) \right] = 9,79 \cdot 10^{-6} V^{-1}$$

Andererseits gilt für die Absorption: $\Delta A(U) = \sigma_{abs} \cdot \Delta n_h(U)$

und mit dem Absorptions-Wirkungsquerschnitt der Löcher $\sigma_{abs} = 1,23 \cdot 10^{-16} cm^2$ erhält man schließlich:

$$\frac{\Delta n_h}{\Delta U} = \frac{\Delta A / \Delta U}{\sigma_{abs}} = 7,96 \cdot 10^{10} V^{-1} cm^{-2} = 12,8 nF cm^{-2} \cdot e^{-1}.$$

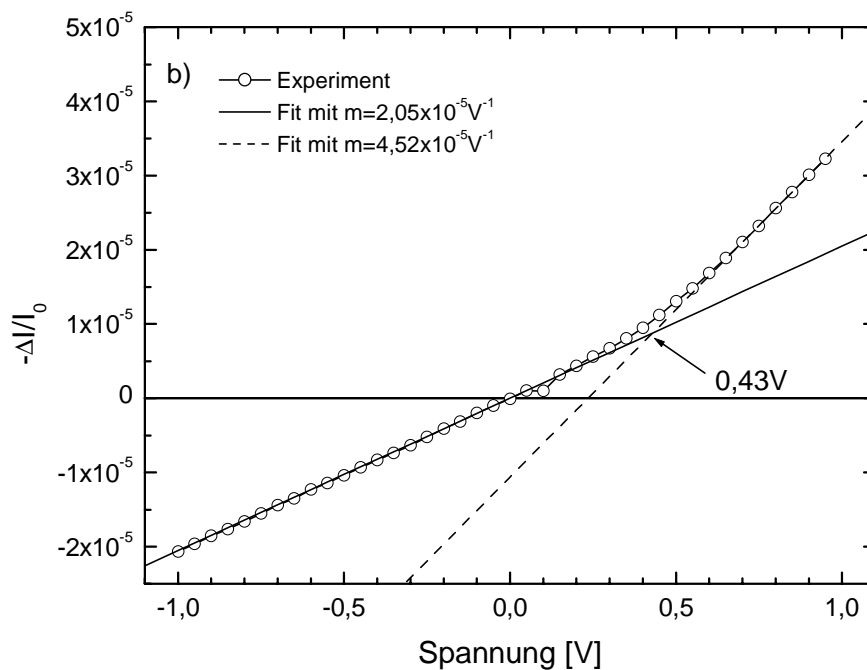
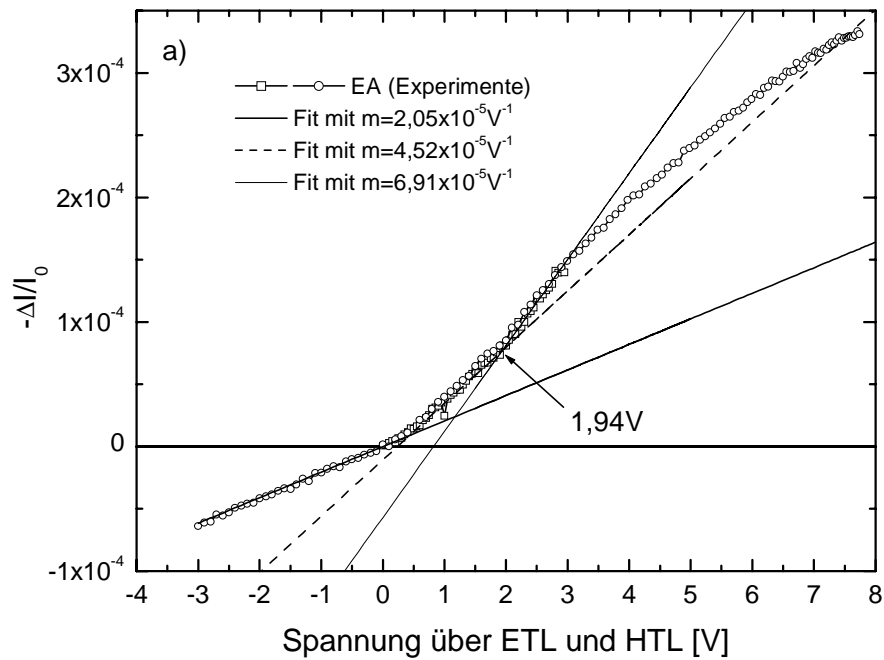


Abbildung 2-8a, b: EIA bei der Photonen-Energie $h\nu = 1,59\text{eV}$ in Abhängigkeit der inneren Spannung über HTL und ETL. Es existiert ein erster linearer Abschnitt, der sich über den gesamten Bereich der Sperr-Spannung bis zu einer kleinen positiven Spannung von $U_1 = 0,43\text{V}$ erstreckt. Im Anschluss folgt ein zweiter bis $U_{EL} = 1,94\text{V}$, wonach eine weitere Zunahme der Steigung des Graphen zu erkennen ist.

Dieser Quotient bekommt die Einheit einer spezifischen Flächen-Kapazität, wenn er mit der Elementar-Ladung e multipliziert wird. Bezogen auf die aktive Fläche der OLED errechnet sich eine absolute Kapazität von $C_0^I = 12,8 \text{ nF cm}^{-2} \cdot 0,28 \text{ cm}^2 = 3,6 \text{ nF}$.

Optisch wird also die Reduktion von TDAPB^+ -Kationen in neutrale TDAPB-Moleküle in einer Menge beobachtet, die der Ladung eines $3,6 \text{ nF}$ -Kondensators entspricht. Aus der tatsächlich zu- und abfließenden Ladungsmenge im Sperr-Fall ist eine ähnliche Kapazität von $C_0 = 7,5 \text{ nF}$ errechnet worden. Es sei betont, dass diese beiden Werte völlig unabhängig voneinander ermittelt worden sind, und die spektroskopische Berechnung aus mehreren Gründen relativ ungenau bleiben muss: i) Der Absorptions-Wirkungsquerschnitt der Löcher musste aus dem entsprechenden Wert des TDAPB *in der Lösung* abgeschätzt werden. Ob sich jedoch die Kationen in Lösung und im Film einander so ähnlich verhalten, wie es für die neutralen Moleküle bestätigt werden konnte*, ist fraglich. ii) Das Mess-Signal ($I_{\text{LIA}}/I_{\text{DC}}$) ist kleiner als theoretisch erwartet, wenn die Licht-Intensität I_{DC} , die durch die Probe geführt werden muss, überschätzt wird. Genau das passiert unvermeidbar aufgrund der Reflektionen des eingestrahnten Lichts an dem Glas-Substrat und an den ersten Grenzflächen in der OLED vor der absorbierenden Schicht. Der Anteil dieses reflektierten Lichts konnte experimentell auf $\leq 15\%$ abgeschätzt werden. Die Höhe dieses Wertes resultiert auch aus der Abschwächung des Probenlichts durch die Absorption des $\text{Mg:Ag}(10:1)$ -Kontaktes als nicht idealer Spiegel. Zwar bleibt die Größe der Differenz zwischen den beiden ermittelten Kapazitäten überraschend hoch, die Ungenauigkeit der Bestimmung der absoluten Kapazität aus der Spektroskopie ist jedoch unumgänglich. Wenn nun aber gezeigt werden kann, dass beide Methoden im vorliegenden Fall tatsächlich auf die selben Ladungsträger sensitiv sind, liefert die transiente Strommessung eine sehr präzise Kalibrierung für die Auswertung der EIA. Dann wird auch eine exakte Analyse der Absorptions-Werte für den positiven Spannungs-Bereich möglich.

Tatsächlich kann in **Abbildung 2-9** die Proportionalität der EIA mit der Kapazitäts-Ladung der OLED für den *gesamten* Spannungs-Bereich gezeigt werden. Die Kapazitäts-Ladung ist hier definiert als die Ladungsmenge, die nach dem Abschalten der äußeren Spannung von der OLED innerhalb der ersten $20 \mu\text{s}$ abfließt (vgl. **Abbildung 2-1**, S. 23). Diese Proportionalität allein spricht schon für die Plausibilität der Kalibrierung aufgrund der konstanten Kapazität im Sperr-Fall, so dass auch ohne Kenntnis des *exakten* Absorptions-Querschnitts der TDAPB^+ -Kationen eine sehr präzise Angabe der TDAPB^+ -Flächen-Dichten möglich ist.

* Bestimmt man die Massen-Dichte eines Films, indem man seine Absorption vergleicht mit einem definierten Film-Volumen, das aufgelöst wird, erhält man plausible Werte für die Massen-Dichte, wenn man die Absorptions-Wirkungsquerschnitte gleichsetzt.

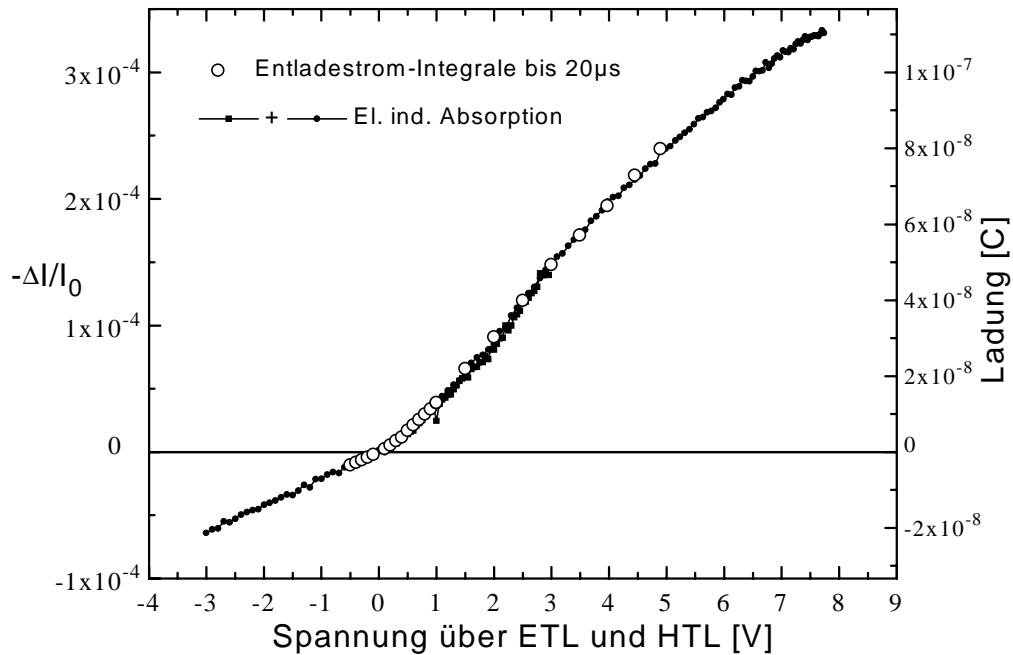


Abbildung 2-9: Vergleich der Ladung, die nach dem Abschalten einer Spannung von der OLED abfließt mit der EIA. Über den gesamten Spannungs-Bereich existiert eine Proportionalität beider Mess-Größen.

Durchlass-Fall

Zunächst sei daran erinnert, dass bei 0V keine Ladungs-Freiheit in der HTL herrscht. Der absolute Wert der Absorption der TDAPB-Kationen bei 0V ist jedoch experimentell nicht zugänglich (s. „Stationäre und transiente Elektrolumineszenz“, S. 20). Lediglich eine untere Abschätzung ist möglich, da ja im Sperr-Fall die Abnahme dieser Absorption beobachtet wird (s. **Abbildung 2-8a**): Für das größte angelegte Sperr-Feld $E = U/d = -3V/150nm = 2 \cdot 10^5 Vcm^{-1}$ beträgt die Dichte vernichteter Löcher

$$\Delta n = \frac{Q(-3V)}{\text{Fläche}} = \frac{3V \cdot 7,5nF}{0,28cm^2 \cdot e} = 5,0 \cdot 10^{11} cm^{-2}. \text{ Da sich hier noch keine Sättigung}$$

andeutet, sollte die Dichte der Löcher in der HTL im Kurzschluss-Fall wesentlich größer als dieser Wert sein. Auch eine Abschätzung der molekularen Flächen-Belegung des TDAPB auf 10^{14} Moleküle pro cm^2 zeigt, dass nur ein kleiner Bruchteil der TDAPB-Moleküle der PEDT/PSS|TDAPB-Grenzfläche als Kationen vorzuliegen braucht. Für kleine Spannungen bis $U_1 = 0,43V$ setzt die EIA die für den Sperr-Fall beschriebene Proportionalität fort. In dem Spannungs-Bereich von $U_1 = 0,43V$ bis $U_{EL} = 1,94V$ besteht wieder ein linearer Zusammenhang zwischen der EIA und der angelegten Spannung, aber es zeigt sich eine deutlich höhere Absorption pro Spannungs-Einheit: Aus dem linearen Fit in **Abbildung 2-8a** erhält man für das

Absorptions-Signal $(I_{LIA}/I_{DC}) = 4,52 \cdot 10^{-5} \cdot (U - 0,43V) + 8,8 \cdot 10^{-6}$, was einer differentiellen Kapazität von $C_I = 16,5nF$ entspricht, also dem 2,2-fachen der äußeren Kapazität C_0 . Oberhalb $U_{EL} = 1,94V$ nimmt die Absorption pro Spannungs-Einheit nochmals zu: Hier lässt sich bis 3,0V eine Ausgleichsgerade anlegen entsprechend einer konstanten differentiellen Kapazität $C_{II} = 25,3nF = 3,4 \cdot C_0$. Für Spannungen oberhalb 3,0V wird ein kontinuierlicher Rückgang der differentiellen Kapazität beobachtet.

2.3 Diskussion der elektrisch induzierten Absorption

Während sich das PEDT/PSS als Loch-injizierende Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat in OLEDs und Solarzellen immer mehr durchsetzt, weil es mit Lochleiter-Materialien im Allgemeinen ohmsche Kontakte bildet, ist der chemische Mechanismus für diese Eigenschaft bislang noch unklar. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Morphologie der PEDT/PSS|HTL-Grenzfläche. Aus der EIA und der transienten Strom-Messung lassen sich weitreichende Aussagen über die Chemie der vorliegenden Grenzfläche PEDT/PSS|TDAPB ableiten. Allein aus folgenden drei Betrachtungen der Messungen im negativen Spannungs-Bereich können Schlüsse gezogen werden, die zu einem morphologischen Modell führen:

i) Die Entlade-Ströme im Sperr-Fall folgen exakt dem Gesetz für die Entladung eines 7,5nF-Kondensators über einen 65Ω-Widerstand. Die Kapazität konnte einem Plattenkondensator mit der Dicke beider Transport-Schichten (TDAPB und Alq₃) zugeschrieben werden. Demnach sitzen keine Plattenladungen im Volumen der PEDT/PSS-Schicht oder innerhalb des Dielektrikums, bestehend aus HTL und ETL. Zudem setzt sich der beobachtete Entlade-Widerstand ausschließlich aus den äußeren Widerständen des Mess-Kreises und dem ITO-Widerstand zusammen. Im Falle eines Entlade-Stromes von Ladungsträgern aus dem Volumen einer der beiden Schichten würde dagegen noch ein Beitrag aus der Drift innerhalb der HTL und/oder ETL hinzu kommen. Für den Sitz der negativen Ladung, die das Sperr-Feld erzeugt, kommt also nur die PEDT/PSS|TDAPB-Grenzfläche in Frage.

ii) Aus der EIA für negative Spannungen ist gezeigt worden, dass eine Erhöhung des Sperr-Feldes und entsprechend die Zunahme der negativen Plattenladung proportional verläuft zu einer Löcher-Vernichtung, also der chemischen Reduktion $TDAPB^+ \rightarrow TDAPB^0$. Wegen i) muss diese Reaktion unmittelbar an der PEDT/PSS|TDAPB-Grenzfläche passieren, es sind also keine TDAPB-Moleküle aus dem Volumen beteiligt.

iii) Auch im Kurzschluss-Fall liegen TDAPB-Kationen vor, wie aus der negativen EIA im Sperrfall geschlossen wurde. Da eine effektiv positive Ladungs-Schicht an der PEDT|TDAPB-Grenzfläche zu einem inneren Feld in Durchlass-Richtung führen würde, muss die positive Ladung der TDAPB-Kationen von Anionen am gleichen Ort kompensiert sein. Hieraus folgt, dass an der PEDT/PSS|TDAPB-Grenzfläche ein

Gemisch aus PSS^- (bzw. SO_3^-) -Anionen und TDAPB^+ -Kationen im Ladungs-Gleichgewicht vorliegt. Die molekularen SO_3^- - TDAPB^+ -Dipole haben keine Vorzugsrichtung, denn sonst müsste ein Dipol-Feld resultieren, das dann zu einer Verschiebung der Transport-Niveaus relativ zueinander führt. Also gibt es eine Zone der Durchmischung beider Materialien. Dieses ist insofern zu erwarten gewesen, da zum einen die TDAPB-Schicht aus der Lösung aufgeschleudert ist und das Substrat sicherlich anlöst, und zum anderen die langen PSS-Ketten die für Polymere typischen Knäuel bilden, in deren Hohlräume die relativ kleinen TDAPB-Moleküle eindringen können. Analog den PEDT-Molekülen können sich die TDAPB-Moleküle dann als TDAPB^+ an die PSS-Ketten anlagern (**Abbildung 2-10**). Wird nun eine negative Spannung an die anodische Seite der OLED gelegt, wird das SO_3^- - TDAPB^+ -Gemisch anteilig zu $\text{SO}_3^- \text{TDAPB}^0$ reduziert, so dass die negative Ladung der Sulfat-Ionen nicht mehr vollständig kompensiert ist. Das Sperr-Feld wird also durch Elektronen aufgebaut, die TDAPB^+ -Kationen zu TDAPB^0 reduziert haben. Somit befindet sich die Anode weder an der ITO-Oberfläche noch im PEDT/PSS, sondern im TDAPB selbst. Das erklärt die Ohmzität des Kontaktes. Das lineare Verhalten der EIA im Sperrfall muss sich in den positiven Spannungsbereich bis zum Erreichen der Feld-Freiheit in der HTL

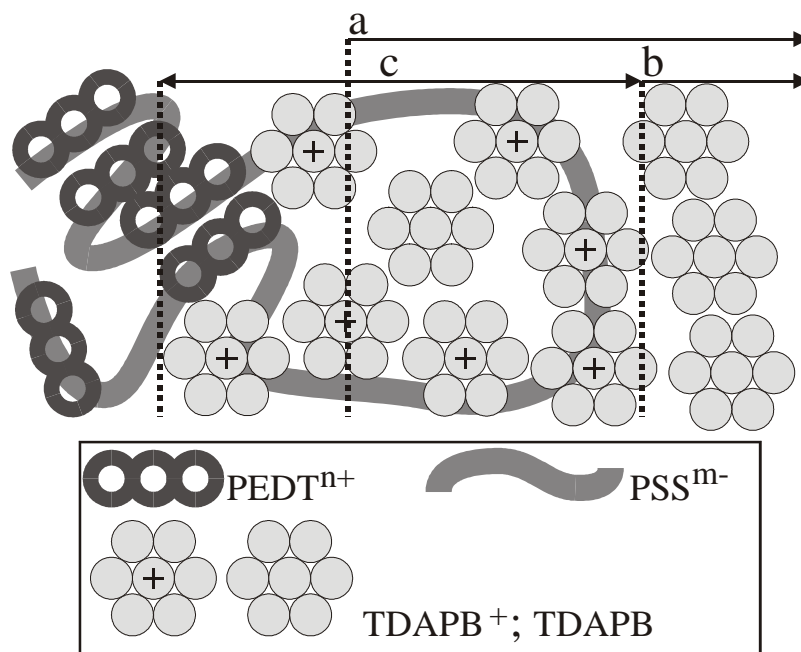


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der anodischen Grenzfläche PEDT/PSS/TDAPB. Vor dem Aufschleudern besteht die PEDT/PSS-Oberfläche überwiegend aus (PEDT-freier) PSS. Der Dicken-Zuwachs (a) nach dem Aufbringen der TDAPB-Schicht ist wesentlich größer als die elektrisch relevante Dicke der HTL (b), denn analog den PEDT^{n+} -Molekülen im Volumen lagern sich TDAPB^+ -Kationen an die vormals oberflächlichen, PEDT-freien PSS^{m-} -Ketten-Abschnitte an, so dass sich eine tiefe Misch-Zone (c) ausbildet.

fortsetzen. Bis dahin sind weitere TDAPB-Moleküle oxidiert worden, doch überwiegt weiterhin die negative Ladung der Anionen. Letztere bewirken das Sperr-Feld in der HTL, gegen das die Löcher nicht anlaufen können. Wenn nun aber die negative Ladung der SO_3^- -Anionen vollständig kompensiert ist, ist die TDAPB-Schicht feldfrei, und die Löcher-Injektion setzt ein.

Mit Hilfe des Energie-Schemas aus **Abbildung 1-2** (S. 6) soll die innere Feld-Verteilung interpretiert werden. Jedoch führt das üblicherweise in der Literatur verwendete Bild zu einem Widerspruch. Denn nach **Abbildung 2-11** bedeutet die Feld-Freiheit der HTL gleichzeitig auch die Feld-Freiheit in der gesamten OLED. Dieser Fall tritt ein, wenn das eingebaute Potential U_{BI} von der angelegten Spannung kompensiert ist. Der Wert von U_{BI} errechnet sich aus der Differenz der Austritts-Arbeiten der Elektroden. Mit den Werten für PEDT/PSS $\Phi_{\text{A}} = 4,9\text{eV}$ und Mg:Ag (10:1) $\Phi_{\text{A}} = 3,7\text{eV}$ sollten also erste Abweichungen von dem linearen Absorptions-Verhalten erst bei etwa $\Delta\Phi_{\text{A}} = 1,2\text{V}$ auftreten können. Tatsächlich wird schon bei einer Spannung $U_1 = 0,43\text{V}$ ein Knick in der Spannungs-Abhängigkeit gefunden (**Abbildung 2-8b**). D. h., bereits oberhalb dieser wesentlich niedrigeren Spannung erhöht sich die differentielle Kapazität der OLED um das 2,2-fache. Nach der Gleichung des Platten-Kondensators $C = \epsilon_0\epsilon_{\text{R}} \cdot A/d$ bedeutet diese Kapazitäts-Erhöhung eine Erniedrigung des Plattenabstandes d . Übertragen auf die Zweischicht-OLED rücken also die Löcher und die Elektronen von der Spannung U_1 an näher zusammen als bisher, mindestens eine Ladungsträger-Sorte muss also in die OLED eindringen. Dieses Verhalten steht also im klaren Widerspruch zu dem Energie-Schema in **Abbildung 2-11**, wonach erst nach Erreichen einer Spannung $U_{\text{BI}} \approx 1,3\text{V}$ ein Ladungsträger-Transport in das Volumen einer der beiden Schichten möglich wäre. Unmittelbar oberhalb $1,94\text{V}$ erfährt die differentielle Kapazität einen weiteren Sprung. Der effektive Abstand zwischen den Löchern und den Elektronen ist also nochmals vermindert worden und bleibt bis $3,0\text{V}$ konstant. Da bei $2,0\text{V}$ auch die EL bereits eingesetzt hat und die Stromdichte steil anwächst (**Abbildung 2-19a**, S. 53), müssen ab dieser Spannung $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ beide Ladungsträger-Sorten injiziert werden können. Auch diese Beobachtung steht im Widerspruch zu dem Energie-Schema in **Abbildung 2-11**, wonach der EL-Einsatz ebenfalls mit der eingebauten Spannung $U_{\text{BI}} \approx 1,2\text{V}$ zusammenfallen müsste. D.h. nach obigem Energie-Schema sollte die Injektion beider Ladungsträger-Sorten bei der selben Spannung beginnen, wohingegen experimentell eine Spannungs-Differenz von $U_{\text{EL}} - U_1 = 1,5\text{V}$ für die Injektion der Elektronen nach der Injektion der Löcher beobachtet wird. Die notwendige Korrektur dieses Energie-Schemas ist die Hinzunahme von negativ geladenen Fallen-Zuständen in der ETL, wie sie in **Abbildung 2-12** skizziert ist. In der Literatur finden sich tatsächlich Hinweise auf permanent negativ geladene Fallen im Alq_3 . So finden Burrows et al. Fallenzustände im Alq_3 in sehr großer Dichte $n_{\text{T}} \approx 10^{19} \dots 10^{20} \text{cm}^{-3}$, wobei die Autoren dieses als eine „intrinsische Film-

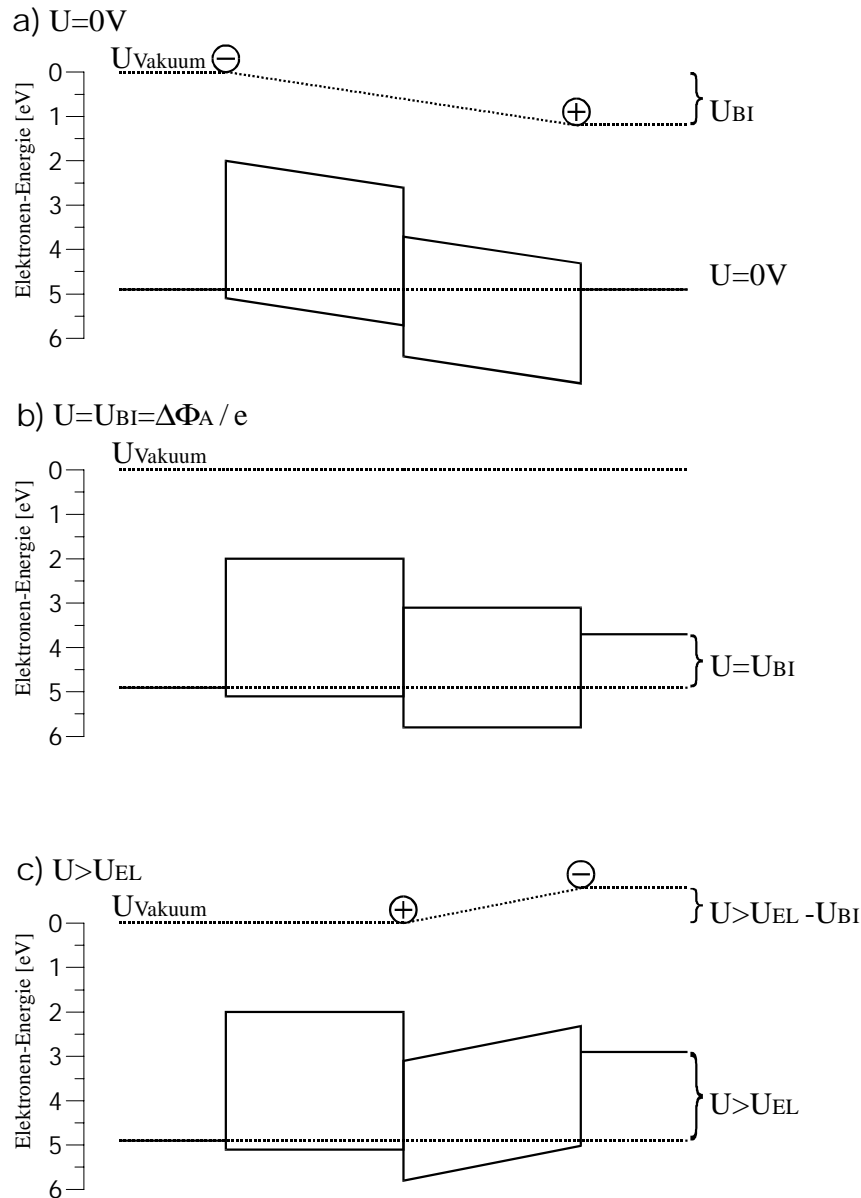


Abbildung 2-11: Konventionelles „Band“-Modell *ohne* permanent geladene Fallen der vier Schichten PEDT/PSS|TDAPB|Alq₃|Mg:Ag(10:1), analog dem Energie-Schema in Abbildung 1-2, S. 6.

Eigenschaft als Folge der strukturellen Unordnung“ deuten, also explizit den Einbau von Fremd-Atomen als unwahrscheinlich ansehen⁵⁰. Der selbe Autor findet bei der Annahme einer exponentiellen Fallen-Verteilung eine charakteristische Fallen-Tiefe von $0,15\text{eV} \gg kT$ ³⁴, ebenso wird dieser effektive Wert aus „thermisch stimulierten Lumineszenz“-Experimenten von Forsythe et al. errechnet⁶⁵. Umfangreiche Untersuchungen zu dem Problem der Fallen-Verteilung in Alq₃ werden zur Zeit in der Arbeitsgruppe von H. von Seggern durchgeführt. Erste Ergebnisse bestätigen die Existenz von extrem tiefen Elektronen-Fallen, nämlich Zustände in bis unter $0,5\text{eV}$ unterhalb des LUMO⁶⁶. Diese Interpretation der Ergebnisse der EIA ist also vom Material her prinzipiell möglich und wird im Folgenden untermauert.

2.3.1 Permanent geladene Fallen-Zustände

Die differentielle Kapazität $C_1 = 16,5\text{nF}$ für Spannungen oberhalb $U_1 = 0,43\text{V}$ ist um den Faktor 2,2 größer als die äußere Kapazität $C_0 = 7,5\text{nF}$ im Spannungsbereich darunter. Es stellt sich also die Frage, welche Ladungsträgersorte in die OLED eindringt und somit den effektiven Abstand der Kondensatorladung erniedrigt. Eine Injektion der Elektronen kann ausgeschlossen werden, denn die Elektronen könnten maximal bis an die innere Grenzfläche zur HTL eindringen, da dort eine Energie-Barriere von etwa $1,1\text{eV}$ einen Elektronen-Leckstrom verhindert. Da die ETL nur 60nm dick ist, die HTL jedoch etwa 90nm , könnte eine Kapazitäts-Erhöhung um den Faktor 2,2 nur erreicht werden, wenn die relative Dielektrizitäts-Zahl des Alq_3 wesentlich kleiner als die des TDAPB wäre: $\epsilon_R(\text{Alq}_3) \approx 3,3$; $\epsilon_R(\text{TDAPB}) \approx 6,0$. Diese Werte sind unrealistisch. Deshalb müssen es die Löcher sein, die als erste ab $U_1 = 0,43\text{V}$ in die OLED injiziert werden und bis an die Grenzfläche zur ETL driften. Dann nämlich wäre die beobachtete differentielle Kapazität $C_1 = 16,5\text{nF}$ zu interpretieren als die Kapazität eines Kondensators, dessen Dielektrikum nur noch aus der 60nm dicken Alq_3 -Schicht besteht. Mit dieser Annahme kann die relative Dielektrizitäts-Zahl $\epsilon_R(\text{Alq}_3)$ errechnet werden zu

$$\epsilon_R(\text{Alq}_3) = \frac{C_1 \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} = \frac{16,5\text{nF} \cdot 60\text{nm}}{\epsilon_0 \cdot 0,28\text{cm}^2} = 4,0.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Kalinowski et al. publizierten Wert $\epsilon_R = 3,8$ für Alq_3 überein⁶⁷, wenn man die üblichen Variationen der Material-Eigenschaften aufgrund unterschiedlicher Präparations-Techniken bedenkt. Mit der Kenntnis von $\epsilon_R(\text{Alq}_3)$ ist auch $\epsilon_R(\text{TDAPB})$ berechenbar: $\epsilon_R(\text{TDAPB}) = 5,0$. Dieser Wert ist jedoch nur wesentlich weniger exakt anzugeben, da hier die effektive HTL-Schichtdicke linear in die Berechnung von $\epsilon_R(\text{TDAPB})$ eingeht. Diese Dicke wird zu 90nm abgeschätzt, obwohl der Dicken-Zuwachs nach dem Aufschleudern des TDAPB auf das PEDT/PSS 100nm beträgt. Doch je tiefer diese beiden Schichten miteinander mischen, desto dünner wird die elektrisch relevante HTL-Schichtdicke. Da die Dicke dieser Misch-Zone experimentell nicht zugänglich ist, kann sie nur entsprechend der PSS-Kettenlänge abgeschätzt werden. Es ist ja bereits untersucht worden, dass sich beim Aufschleudern keine PSS-Ketten aus dem amorphen Verbund herauslösen (s. „Präparation der OLED“, S. 5), so dass also lediglich Ketten-Enden und/oder -Abschnitte in die TDAPB-Schicht hineinragen können, nicht aber losgelöste Moleküle. Da die Schicht-Dicken-Messung nur bei aufgedampften Schichten eine Auflösung unterhalb 5nm erreicht, ist eine detailliertere Diskussion der Ausdehnung der Misch-Zone im Vergleich zu der PSS-Kettenlänge müßig. Es ist aber durchaus denkbar, dass TDAPB-Moleküle, analog den $\text{PEDT}^{\text{n}+}$ -Einheiten, die Protonen bzw. Na^+ -Kationen der $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ bzw. $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ -Gruppen entlang der PSS-Ketten ersetzen, also einen exothermen Auflösungs-Prozess der PSS-Ketten in das TDAPB bewirken (**Abbildung 2-10**). Als Resultat lagern sich an die obersten PSS-Ketten TDAPB-Moleküle an, die aufgrund sterischer Hinderung den gesamten Bindungs-Energie-Bereich von praktisch ungebundenen Molekülen

(„in zweiter Reihe“) bis hin zu ionischer Bindung als TDAPB^+ abdecken. Letzteres stünde in Analogie zu den ionisch an die PSS-Ketten angelagerten $\text{PEDT}^{\text{m}+}$ -Oligomeren. Auch im Folgenden wird also ein 10%iger HTL-Schichtdicken-Verlust aufgrund der gegenseitigen Durchdringung der Materialien angenommen, d.h. die elektrisch relevante Dicke der HTL beträgt etwa 90nm, obwohl nach dem Aufschleudern von TDAPB ein Dicken-Zuwachs von 100nm gemessen worden ist.

Da also gezeigt ist, dass die Löcher-Injektion der Elektronen-Injektion vorangeht, skizziert **Abbildung 2-12** das plausibelste Modell der Ladungs- und Feld-Verteilungen. Hier wird lediglich vorausgesetzt, dass keine messbaren Ladungsmengen *gegen* ein Feld diffundieren, sondern sowohl die Injektion als auch der Transport von Ladungsträgern erst und genau dann einsetzt, wenn eine Feld-Freiheit an dem jeweiligen Kontakt erreicht ist. Da diese Felder von den betrachteten Ladungsträgern selbst hervorgerufen werden, ist diese Bedingung gleichbedeutend mit der Aussage, dass nur dann Ladung injiziert wird, wenn sie am Kontakt als Überschuss-Ladung vorliegt (d.h. keine *Elektronen*-Injektion aus einem *positiv* geladenen Kontakt et vice versa).

Die differentielle Kapazität C_1 für Spannungen oberhalb $U_I = 0,43\text{V}$ bis $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ ist dann folgendermaßen zu erklären: Die kathodische Elektronen-Injektion kann noch nicht einsetzen, da aufgrund der negativ geladenen Fallen im Alq_3 das Feld an der $\text{Alq}_3|\text{Mg:Ag}(10:1)$ Grenzfläche ihr noch entgegengerichtet ist (**Abbildung 2-12c, d**). Entsprechend ist in diesem Spannungsbereich die Metall-Kathode positiv geladen, es gibt also auch gar keine Überschuss-Elektronen, deren Injektion zu betrachten wäre.

Dagegen ist die anodische, positive Ladung nicht mehr an der $\text{PEDT/PSS}|\text{TDAPB}$ Grenzfläche lokalisiert, denn diese Ladung liegt ja bereits im Sperr-Fall als TDAPB^+ -Kationen vor, so dass diese Löcher mit dem Feld in der HTL zu ihren benachbarten TDAPB-Molekülen hüpfen können, ohne irgendeine zusätzliche Energie-Barriere überwinden zu müssen. Es liegt folglich ein ohmscher Kontakt vor, und die Löcher können bis an die innere Grenzfläche des TDAPB mit dem Alq_3 vordringen, wo sie schließlich aufgestaut werden. Die differentielle Kapazität $C_1 = 16,5\text{nF}$ entspricht einer mit der Spannung wachsenden Anhäufung von TDAPB^+ an der inneren Grenzfläche, wobei deren rechnerische Gegenladung wegen der Überlagerung des Fallen-induzierten Feldes lediglich in einem Abbau positiver Ladung in der Metall-Kathode besteht. Dieser innere Kondensator über der Alq_3 -Schicht wird also ausschließlich in einem Spannungsbereich beobachtet, wo aufgestaute *Löcher* die Plattenladung bilden. Es sei daher betont, dass in der vorliegenden OLED zumindest bis zur Einsatz-Spannung der EL $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ keine *Elektronen* an der $\text{Alq}_3|\text{Mg:Ag}(10:1)$ -Grenzfläche aufgestaut werden. Die Frage nach der Existenz einer Energie-Barriere für die kathodische Elektronen-Injektion ist daher in diesem Spannungsbereich prinzipiell nicht zu klären. Wird die Spannung weiter erhöht, wird auch die Kathoden-nahe Seite der ETL Feld-frei (**Abbildung 2-12e**). Die Kathode ist nun nicht mehr positiv geladen, so dass Elektronen in die Alq_3 -Schicht injiziert werden können und dann im Volumen ein treibendes Feld

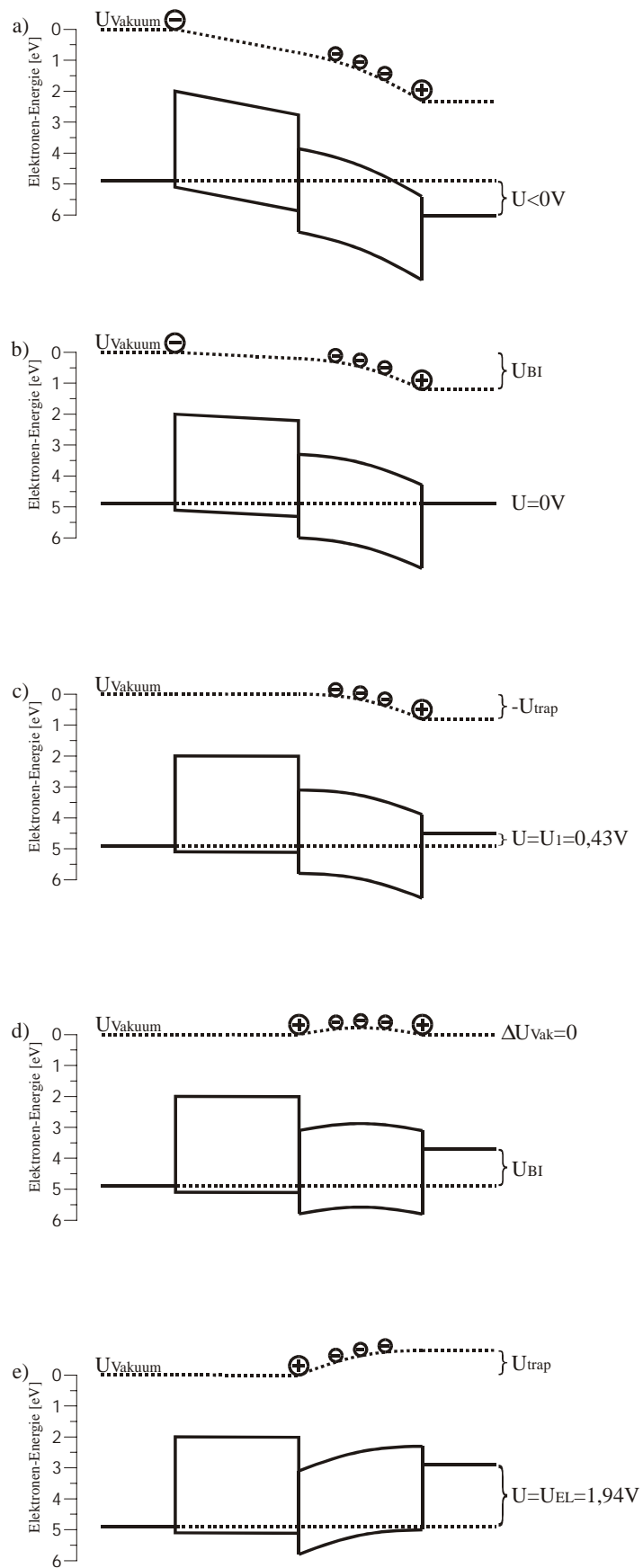


Abbildung 2-12: „Band“-Modell der OLED für verschiedene angelegte Spannungen.

erfahren. Das Erreichen dieser Spannung zeigt sich auf zweierlei Weise. Zum einen ist sie die Einsatz-Spannung der EL, zum anderen wird nun der Abstand der „effektiven Kondensatorplatten“ weiter vermindert. Im Experiment können beide Resultate unabhängig voneinander beobachtet werden: Die EL ist ab 2,0V detektierbar, und die EIA erfährt bei 1,94V einen Knick, d.h. die differentielle Kapazität steigt nochmals um einen Faktor 1,5 an, nämlich auf $C_{II} = 25,3\text{nF} = 3,4 \cdot C_0$. Dieser Wert C_{II} bleibt bis etwa 3,0V konstant, bevor er kontinuierlich abnimmt. Zunächst bedeutet die Erhöhung der differentiellen Kapazität um den Faktor $C_{II} / C_I = 1,5$, dass der effektive Abstand der Löcher zu den Elektronen auf 2/3 der Alq_3 -Schichtdicke reduziert ist. Nun weiß man aus der Übereinstimmung der abfließenden Ladung mit dieser über EIA detektierten Ladung, dass die Modulation der Menge der positiven Ladung im gesamten Spannungsbereich ausschließlich von Löchern in der HTL herrührt. Die Löcher müssen also weiterhin an der HTL|ETL-Grenzfläche aufgestaut bleiben. Dass sie nicht in die ETL eindringen ergibt sich zusätzlich auch aus der Konstanz der Form des Absorptions-Spektrums, das ansonsten Anteile von Alq_3^+ -Kationen zeigen müsste. Also bildet die negative Gegenladung ihren Schwerpunkt in 1/3 der Schicht-Tiefe des Alq_3 , vom Metall-Kontakt aus gesehen. In diesem Spannungs-Bereich liegt keinerlei positive Ladung mehr auf der kathodischen Seite der OLED vor, die als Gegenladung vernichtet werden könnte (**Abbildung 2-12e**), so wie es bis dahin mit den Löchern in der Metall-Elektrode möglich war (**Abbildung 2-12d**). Deshalb müssen nun zusätzliche Elektronen die Gegenladung bilden, d.h. oberhalb $U_{EL} = 1,94\text{V}$ treten zum ersten Mal überhaupt bewegliche Elektronen auf der kathodische Seite auf. Und diese werden nicht in der Metall-Kathode aufgestaut, sondern bilden ihren Schwerpunkt in der ETL. Bevor auf den Injektions-Mechanismus eingegangen wird, sollen zunächst die gefundenen Werte $U_I = 0,43\text{V}$ und $U_{EL} = 1,94\text{V}$ ausgewertet werden.

2.3.2 Eingebautes Potential

Die Berechnung des eingebauten Potentials ($e \cdot U_{BI}$) der OLED wird mit den Energie-Schemata in **Abbildung 2-12** veranschaulicht; es sei jedoch betont, dass die dort aufgeführten Zahlen-Werte sämtlicher HOMO-, LUMO- und Austritts-Energien für die folgende Berechnung nicht benutzt werden, sondern allein mit Hilfe der EIA der Zahlen-Wert für die eingebaute Spannung U_{BI} erhalten wird. Die wesentlichen Punkte in sind in **Abbildung 2-12c** die Feld-Freiheit in der HTL und damit auch am anodischen Rand der ETL bei $U_I = 0,43\text{V}$ und in **Abbildung 2-12e** die Feld-Freiheit am kathodischen Rand der ETL bei $U_{EL} = 1,94\text{V}$, denn bei einer räumlich konstanten Verteilung geladener Fallen in der ETL errechnet sich die Potential-Verschiebung (des Vakuum-Niveaus) durch diese Ladungen zu:

$$U_{trap} = \frac{U_{EL} - U_I}{2} = \frac{1,94\text{V} - 0,43\text{V}}{2} \approx 0,75\text{V}.$$

Aus diesem Wert für U_{trap} leitet man das eingebaute Potential der „OLED ohne permanente Ladungen“ her, wie es in **Abbildung 2-12d** aus der nivellierten Lage des Vakuum-Niveaus direkt abgelesen werden kann:

$$U_{\text{BI}} = U_1 + U_{\text{TRAP}} = 0,43\text{V} + 0,75\text{V} \approx 1,2\text{V}.$$

Dieser Wert entspricht tatsächlich der Differenz der HOMO-Energie des PEDT/PSS von $\Phi_{\text{A,Loch}} = 4,9\text{eV}^{23}$ und der Austritts-Arbeit des Mg:Ag(10:1) von $\Phi_{\text{A}} = 3,66\text{eV}^{68}$. Diese Übereinstimmung ist als Hinweis darauf zu verstehen, dass die negativen Ladungen tatsächlich im Volumen des Alq_3 gleichverteilt vorliegen bzw. dass ihr Ladungs-Schwerpunkt in der Mitte der Alq_3 -Schicht liegt. Das geht aus der Betrachtung der ansonsten denkbaren Fälle hervor, dass nämlich diese Ladung unmittelbar auf der Grenzfläche zur HTL oder alternativ an der Metall-Kathode festsitzen könnte. In **Abbildung 2-13** sind diese beiden Extrem-Fälle skizziert. Wegen der nun Delta-Funktion-förmigen Ladungs-Verteilungen sind U_1 und U_{EL} nicht mehr mit flachen „Band-Abschnitten“ am anodischen bzw. kathodischen Rand der ETL interpretierbar. Doch die anderen, analogen Formulierungen, greifen allgemein für jede Fallen-Verteilung, nämlich dass i) bei U_1 die HTL Feld-frei ist, somit also keine negative Überschuss-Ladung auf der anodischen Seite der ETL existiert, und ii) bei U_{EL} die Elektronen-Injektion aus der Metall-Kathode möglich wird, weil auf der kathodischen Seite keine positive Überschuss-Ladung mehr vorhanden ist. Aus dieser „Definition“ von U_1 und U_{EL} kann man den Spannungs-Bereich dazwischen als eine exakte Umladung des inneren Kondensators C_1 verstehen. Die Menge der zugeführten, positiven Kondensator-Ladung $Q = C_1 \cdot (U_{\text{EL}} - U_1) = 16,5\text{nF} \cdot 1,5\text{V} = 24,8\text{nC}$ entspricht dann der negativen Gegenladung Q_{trap} im Dielektrikum Alq_3 , unabhängig von deren Sitz. Diese Ladungsmenge bedeutet einen großen mittleren geladene-Fallen-Abstand im Volumen von:

$$d = \frac{1}{\sqrt[3]{n_{\text{trap}}}} = \sqrt[3]{\frac{0,28\text{cm}^2 \cdot 60\text{nm} \cdot e}{24,8\text{nC}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{9,3 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}}} = 22\text{nm}$$

bzw. alternativ in einer der Grenzflächen von:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\sigma_{\text{trap}}/e}} = \sqrt{\frac{0,28\text{cm}^2 \cdot e}{24,8\text{nC}}} = 13,5\text{nm}.$$

Die Größe des eingebauten Potentials dagegen weicht im Falle der Grenzflächen-Ladung von dem der Gleichverteilung erheblich ab. Da eine Dipol-Schicht mit verschwindend geringer Dicke keine Potential-Verschiebung bewirkt*, beträgt das eingebaute Potential $U_{\text{BI}} = U_1 = 0,43\text{eV}$ im Falle einer reinen Grenzflächen-Ladung an der kathodischen Seite der ETL (**Abbildung 2-13c**) und analog $U_{\text{BI}} = U_{\text{EL}} = 1,94\text{eV}$ im Falle einer reinen Grenzflächen-Ladung an der anodischen Seite der ETL (**Abbildung 2-13a**). Beide Werte stehen im Widerspruch zu dem Wert $U_{\text{BI}} = 1,2\text{V}$, wie

* $\Delta\Phi = E \cdot d = (\sigma/\epsilon_0\epsilon_R) \cdot d$, $d \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta\Phi \rightarrow 0$

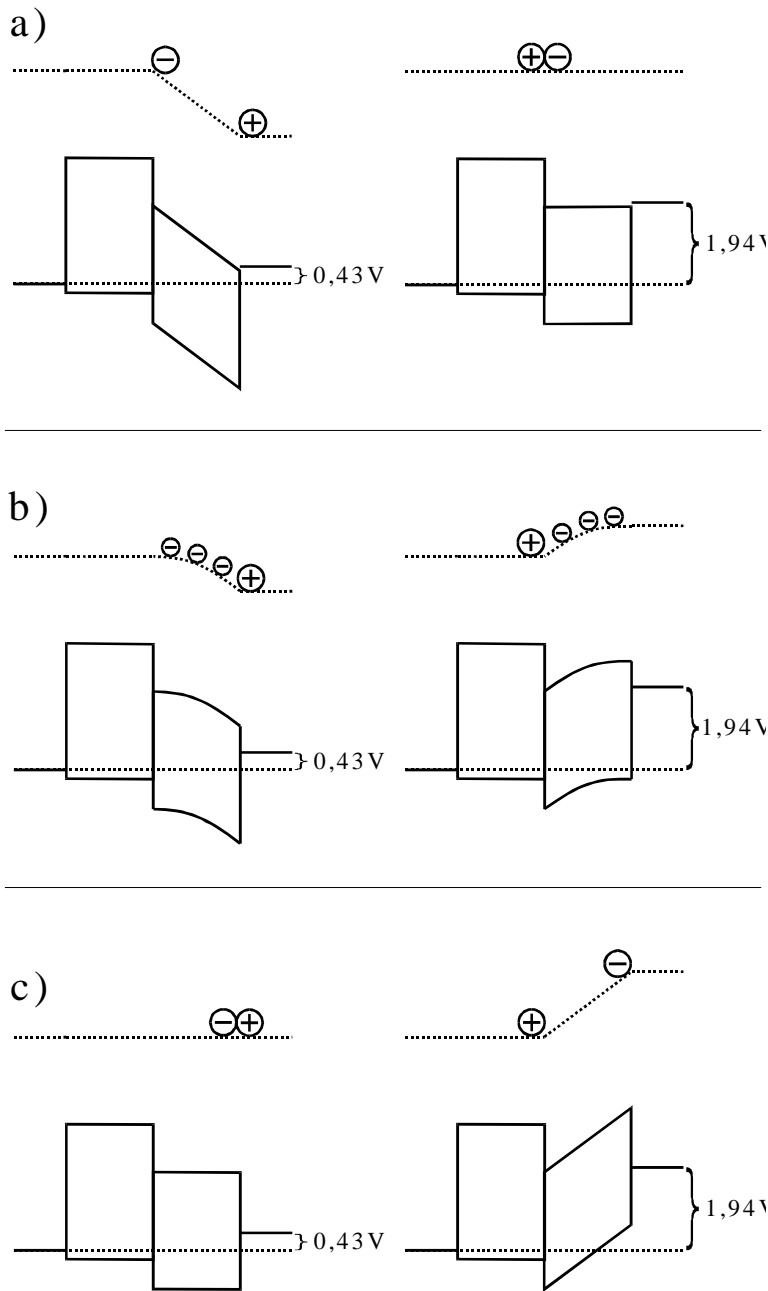


Abbildung 2-13: Grenzfälle der möglichen räumlichen Verteilung der negativ geladenen Fallen im Alq₃: In a) sitzen diese auf der Grenzfläche zur HTL, in b) wird eine konstante Dichte im Volumen angenommen, und in c) ist die Kathoden-Oberfläche Fallen-belegt. Jede beliebige Verteilung einer Flächenladung $\sigma_{\text{trap}} = 24,8 \text{ nC}$ führt theoretisch zu der beobachteten Differenz in den Spannungen für den jeweiligen Injektions-Beginn der Löcher bzw. der Elektronen (einzige Ausnahme ist c)). Jedoch folgen aus den möglichen Lagen des Ladungs-Schwerpunktes der Elektronen unterschiedliche eingebaute Potentiale U_{BI} : a) $U_{\text{BI}} = 1,94 \text{ V}$; b) $U_{\text{BI}} = 1,2 \text{ V}$; c) $U_{\text{BI}} = 0,43 \text{ V}$.

es sich aus den Differenzen der entsprechenden Austritts-Arbeiten berechnet (**Abbildung 2-13b**). Dennoch scheinen geringfügige Abweichungen von einer exakten Homogenität der Ladungs-Verteilung möglich zu sein. So finden sich in der Literatur Berichte von Potential-Verschiebungen durch negative Ladung in Kathoden-Nähe. Z. B.

wird mit UPS eine Dipolschicht $\text{Alq}_3^- \text{Mg}^+$ von 0,33eV Stärke beobachtet⁶⁹, andere Autoren messen mit Hilfe der Photo-Emissions-Spektroskopie sogar 0,5eV⁷⁰. Organische Grenzflächen dagegen bilden in OLEDs tatsächlich keine Dipolschichten aus⁷¹. Im Folgenden wird weiterhin mit der Vereinfachung einer homogen durch das ETL-Volumen verteilten negativen Ladung gerechnet.

2.3.3 Ohmzität für Elektronen des Mg:Ag(10:1)|Alq₃-Kontaktes

Der Spannungs-Bereich oberhalb $U_{\text{EL}} = 1,94\text{eV}$ ist wegen der nun einsetzenden Licht-Emission der interessanteste, zumal die Ergebnisse der EIA mit den EL-Experimenten verglichen werden können.

Wie oben bereits gezeigt, folgt aus dem Anstieg der differentiellen Kapazität bei $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ um den Faktor $C_{\text{II}} / C_{\text{I}} = 1,5$, dass für kleine Spannungen $U = U_{\text{EL}} + \Delta U \leq 3\text{V}$ der Ladungs-Schwerpunkt der Elektronen bei $d_{\text{eff}} = 2/3 d_{\text{ETL}}$ (von der HTL|ETL-Grenzfläche aus gemessen) liegen muss. Diese Ladungs-Verteilung ist unvereinbar mit einem Injektions-limitierten Strom aus dem Mg:Ag(10:1) in das Alq₃. Denn da die Menge der bewegten, also den Strom bildenden, Elektronen dann vernachlässigbar klein gegenüber der Ladungsmenge am Kontakt wäre, müsste 1/3 der Elektronen an der Grenzfläche zur HTL sitzen und 2/3 im Metall-Kontakt verbleiben. Dieses Szenario ist insofern unwahrscheinlich, da dieses Verhältnis von $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ bis etwa 3V Spannungs-unabhängig erhalten bleibt, während sowohl der Elektronen-Strom* als insbesondere auch die EL um Größenordnungen zulegen. Also muss die Elektronen-Injektion zumindest in diesem Spannungsbereich ohmsch erfolgen, wie auch die folgenden Berechnungen bestätigen.

Bei ohmscher Injektion kann keine negative Ladung in der Metall-Elektrode verbleiben, sondern sämtliche Überschuss-Ladung muss in die organische Schicht eindringen und das kathodische Feld an der Elektrode vollständig abschirmen. Es bildet sich ein Raumladungs-begrenzter Strom aus, der nach dem Child'schen Gesetz Spannungs-unabhängig(!) eine Wurzel-förmige Ladungs-Verteilung bildet. Deren Schwerpunkt errechnet sich zu 1/3 der Schicht-Dicke, so wie es im Experiment für $U = U_{\text{EL}} + \Delta U = 1,94\text{V} \dots 3\text{V}$ tatsächlich gefunden wird. Die permanent negativ geladenen Fallen in der ETL sind für kleine Ströme jedoch nicht zu vernachlässigen. Für kleine $\Delta U \leq 0,25\text{V}$ sieht das Profil der gesamten Ladungs-Dichte völlig anders aus als beim Fallen-freien SCL-Strom. Denn es setzt sich zusammen aus der konstanten geladene-Fallen-Dichte und dem relativ hierzu geringen Beitrag der driftenden Ladung (**Abbildung 2-14b**). Die Stromdichte ist dabei so niedrig, dass sich die driftenden Elektronen gegenseitig kaum beeinflussen können[†] und daher nur im resultierenden

* Wenn kein Löcher-Leckstrom durch die ETL fließt, ist der (messbare) Gesamt-Strom identisch mit dem Elektronen-Strom in der ETL.

† Eine obere Abschätzung der Dichte der bewegten Ladungsträger liefert das Modell des SCL-Stromes für

Feld der gefangenen Ladung driften. Sie schirmen lediglich dasjenige Feld ab, welches von $\Delta U = 0V \dots 0,25V$ verursacht wird, wohingegen die geladenen Fallen das wesentlich größere Feld der Spannung ($U_{EL}-U_1$) abschirmen: Deren Ladungsträgerdichte

n_{trap} errechnet sich zu $n_{trap} = \frac{\sigma_{trap}/e}{d_{ETL}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R \cdot U_{trap}}{\frac{1}{2} d_{ETL}^2 \cdot e} = 9,3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ *. Sie führt zu einem

linear im Ort abnehmenden Feld in der ETL (**Abbildung 2-14c**):

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{n_{trap} \cdot e}{\epsilon_0 \epsilon_R} \Rightarrow E(x) = \int_x^{d_{ETL}} \frac{U_{trap}}{\frac{1}{2} d_{ETL}^2} dx = 2 \cdot U_{trap} \cdot \frac{d_{ETL} - x}{d_{ETL}^2}.$$

Es wird keine Modifikation des Feldes aufgrund des Bildkraft-Potentials an der Metall-Kathode berücksichtigt, da dieser Einfluss auf die erste Monolage des Alq_3 beschränkt bleibt⁷².

Mit diesem inneren Feld der ETL und aus der räumlichen Konstanz des Stromes $j(x) = e \cdot n_{drift}(x) \cdot \mu \cdot E(x) = \text{const.}$ kann das Dichte-Profil $n_{drift}(x)$ der injizierten Elektronen errechnet werden:

$$n_{drift}(x) = \frac{j}{\mu \cdot e} \cdot \frac{d_{ETL}^2}{2 \cdot U_{trap} \cdot (d_{ETL} - x)} \propto \frac{1}{d_{ETL} - x}.$$

Der Ladungs-Schwerpunkt von $n_{drift}(x)$ ist mathematisch nicht definiert, da über die unendlich große Dichte an der Elektrode nicht integriert werden kann. Wird jedoch das kontinuierliche Problem quantenmechanisch behandelt, so dass ein Mindest-Abstand von 3nm zu der Elektrode eingehalten wird, liegt der Ladungsschwerpunkt $d_{effektiv}$ bei

$$d_{effektiv} = d_{ETL} \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{\ln\left(\frac{d_{ETL}}{3nm}\right)} \right) \right] \approx \frac{2}{3} \cdot d_{ETL}.$$

Für die Gesamt-Menge der driftenden Ladung gilt wegen deren Feld-Abschirmung:

$$\int_x^{d_{ETL}} n_{drift} \cdot e \, dx = \sigma_{drift} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R \cdot \Delta U}{d_{effektiv}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_R \cdot \Delta U}{d_{ETL}}$$

Da nun sowohl das Dichte-Profil als auch die Gesamt-Menge der Elektronen, die durch die ETL driften, bekannt ist, kann die Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung berechnet werden. Hierzu wird die Flächenladung σ_{drift} mit dem Integral des Dichte-

Profils $\int_0^{d_{ETL}} n_{drift} \cdot e \, dx$ gleich gesetzt. Letzteres wird berechnet zu:

$\Delta U = 0,25V$ (mit $\epsilon_R = 4$), für den unabhängig von der Beweglichkeit gilt:

$n = e^{-1} \cdot \sigma / d_{ETL} = 3/2 \cdot e^{-1} \cdot \epsilon_0 \epsilon_R \cdot \Delta U / d_{ETL}^2 = 2,3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$, was einer Ladung in $(35nm)^3$ entspricht.

* Bei einer Mol-Masse des Alq_3 von 458g/Mol und einer spezifischen Dichte von $1,3gcm^{-3}$ beträgt die Molekül-Dichte $1,7 \cdot 10^{21} cm^{-3}$, so dass auf nur jedes 18.000ste Molekül ein geladener Fallen-Zustand kommt. Bei einer solch geringen Ladungs-Dichte beträgt der Abstand zwischen den negativen Ladungen im Alq_3 etwa 22nm, so dass bei einer Filmdicke von nur $d_{ETL} = 60nm$ keine homogenen Verhältnisse mehr vorliegen können.

$$\int_0^{d_{ETL}-3nm} n_{drift} \cdot e \, dx = \int_0^{d_{ETL}-3nm} \left(\frac{j \cdot d_{ETL}^2}{2 \cdot \mu \cdot U_{trap} \cdot (d_{ETL} - x)} \right) dx = \frac{j \cdot d_{ETL}^2}{2 \cdot \mu \cdot U_{trap}} \cdot \int_{3nm}^{60nm} \left(\frac{1}{x} \right) dx = \frac{3}{2} \frac{j \cdot d_{ETL}^2}{\mu \cdot U_{trap}}.$$

Dann folgt aus $\sigma_{drift} = \int_0^{d_{ETL}} n_{drift} \cdot e \, dx$:

$$j = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R \cdot \mu \cdot U_{trap}}{d_{ETL}^3} \cdot \Delta U.$$

Hieraus folgen sowohl die Linearität des Stromes in der Spannung $j \propto \Delta U$ für kleine ΔU , als auch eine Berechnung für die (Feld-unabhängig genäherte) Elektronen-Beweglichkeit im Alq₃ für sehr kleine Felder aus der Strom-Spannungs-Kennlinie:

$$\mu = \frac{d_{ETL}^3}{\epsilon_0 \epsilon_R \cdot U_{trap}} \cdot \frac{j}{\Delta U}.$$

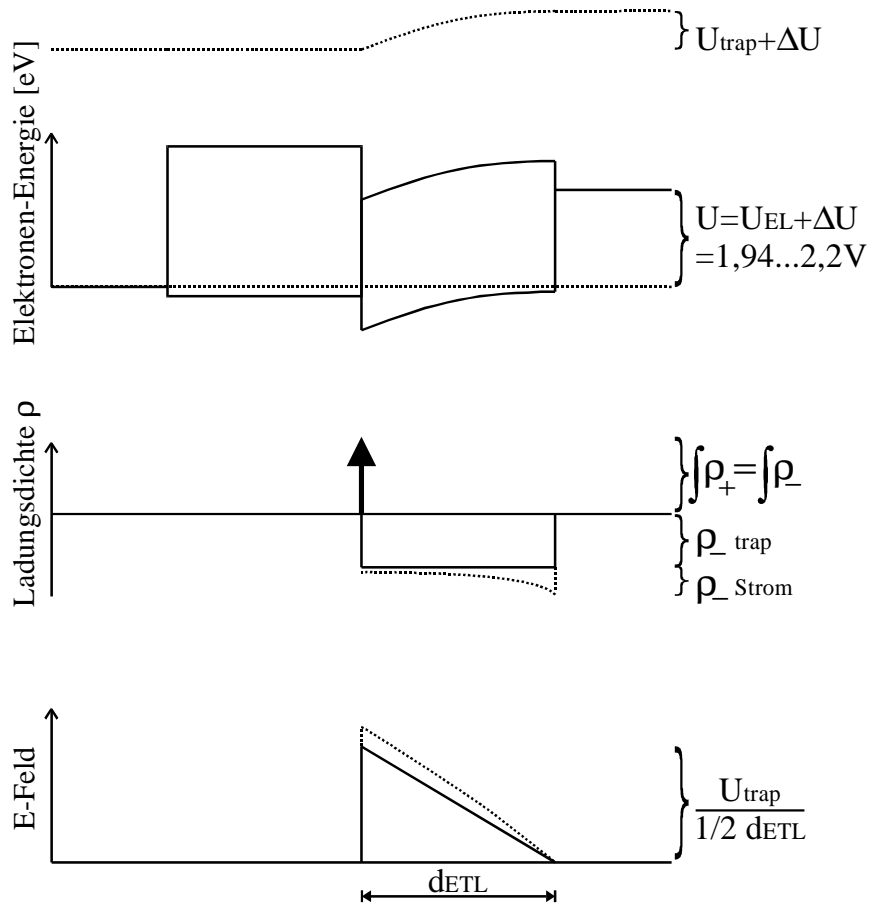


Abbildung 2-14: Für Spannungen $U = U_{EL} + \Delta U$ unmittelbar oberhalb der EL-Einsatz-Spannung U_{EL} bestimmen die gefangenen Ladungen im Wesentlichen die Verteilungen a) des Potentials, b) der Ladungs-Dichten und c) des Feldes.

In **Abbildung 2-15** ist die Kennlinie doppelt logarithmisch über $(U - U_{EL})$ aufgetragen. Während für Spannungen $(U - U_{EL}) > 0,5V$ eine Potenz-Funktion mit $m = 4,4$ gefunden wird, zeigt sich für kleine $(U - U_{EL}) = \Delta U < 0,5V$ ein deutliches Abflachen der Kennlinie. Der vorausgesagte lineare Bereich ist experimentell nur innerhalb des Fehlers zu beobachten. Deutlicher wird dieses lineare Verhalten in der Literatur⁷³ gefunden, wo jedoch als Erklärung das ohmsche Gesetz $j = n \cdot e \cdot \mu \cdot E$ mit n als einer thermisch generierten Ladungsdichte herangezogen wird. Das augenfällige Problem der Injektion wird dabei jedoch ignoriert. Dennoch kann auch hier die Elektronen-Beweglichkeit abgeschätzt werden. Wenn in diesem Bereich ein linearer Fit $j = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}/V \cdot \Delta U$ angelegt wird, errechnet sich eine Elektronen-Beweglichkeit von

$$\mu_e(Alq_3) = \frac{(60nm)^3}{\epsilon_0 \cdot 4 \cdot 0,75V} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}V^{-1} = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/Vs.$$

Die geringe Größe dieses Wertes lässt vermuten, dass ein Großteil der betrachteten Elektronen in Fallen-Zuständen gefangen wird. Diese werden jedoch nur dann einen Beitrag zur EIA liefern, wenn sie bei abgeschaltetem Feld zurück zur Kathode

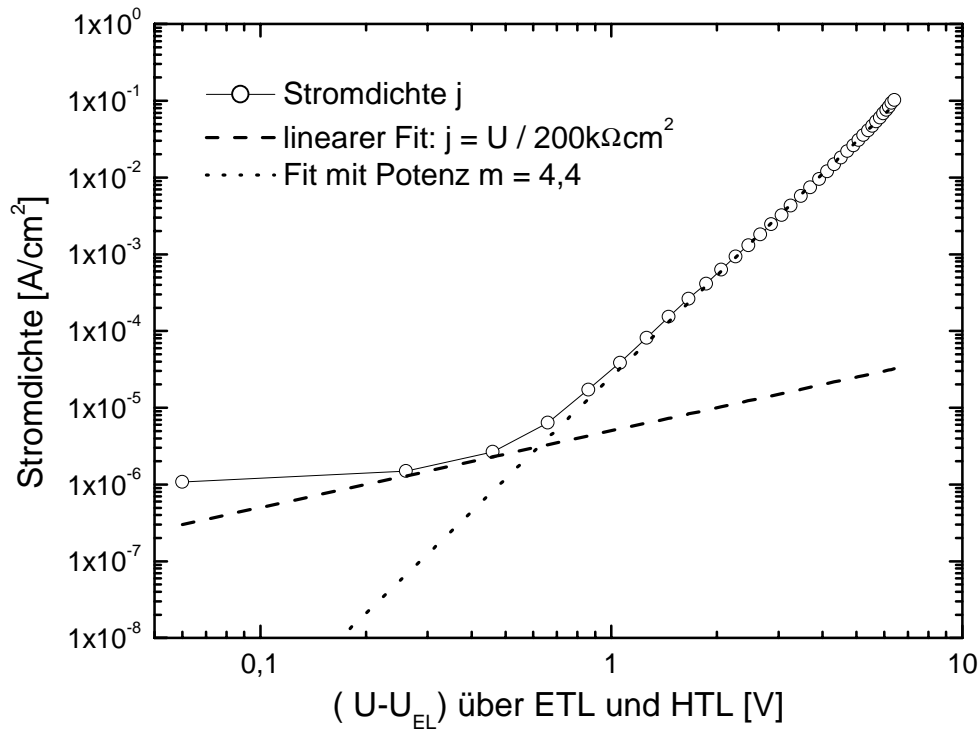


Abbildung 2-15: Doppelt logarithmische Auftragung der Stromdichte-Spannung-Kennlinie. Eine Potenz-Funktion für mittlere und hohe Felder ergibt sich bei einem Abzug von $U_{EL} = 1,94V$. Für $(U - U_{EL}) = \Delta U < 0,7eV$ zeigt sich ein deutliches Abflachen des Graphen.

entleert werden können, da ja die EIA nur *Differenzen* von Ladungs-Verteilungen misst. Solche anisotropen Fallen, die nur in Feld-Richtung eine unüberwindbare Barriere besitzen, werden im Perkulations-Modell als „dead ends“ (Sack-Gassen) beschrieben. Bei kleinen aufgeprägten Feldern, die vergleichbar der energetischen Unordnung aber größer als kT sind, ist das Auftreten solcher Sack-Gassen wahrscheinlich. Entsprechend sollte die Transitzeit der Elektronen etwas kürzer sein, als mit dieser Beweglichkeit berechnet wird:

mit $\Delta t = \frac{\Delta d}{\mu \cdot E(x)}$ gilt:

$$t_{transit} = \mu^{-1} \cdot \int_0^{d_{ETL}-3nm} \frac{1}{E(x)} dx = \frac{d_{ETL}^2}{2 \cdot \mu \cdot U_{trap}} \int_{3nm}^{60nm} \frac{1}{x} dx = 18ms .$$

Aus der Rechnung geht auch hervor, dass die Transitzeit der Elektronen im Spannungsbereich $U_{EL} + \Delta U$ konstant ist, da ja das treibende Feld im Wesentlichen von den gefangenen Ladungen aufgebaut wird, deren Dichte ja Spannungs-unabhängig ist. Unter der Annahme, dass die Löcher im Bereich kleiner Felder deutlich beweglicher sind als $10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ und somit der Aufbau der positiven Ladungs-Ansammlung wesentlich schneller geschieht als im Millisekunden-Bereich, sollte obige Transitzeit der Elektronen in der ETL identisch mit der EL-Anklingzeit sein. Tatsächlich zeigen die Untersuchungen der transienten EL sowohl eine maximale Anklingzeit im Millisekunden-Bereich, als auch die Konstanz dieser Zeit für kleinste $\Delta U \leq 0,25V$ (s. „Elektrolumineszenz (EL)“, S. 51 bzw. **Abbildung 2-16**).

Die Abnahme der differentiellen Kapazität zu höheren Feldern $U > 3V$ kann zweierlei Ursachen haben:

Fall 1: Die Löcher-Barriere an der HTL-ETL Grenzfläche wird für hohe Felder immer ineffektiver, da die ursprüngliche Potentialstufe zu einer immer schmäler werdenden Dreiecks-Barriere degradiert. Das Durchtunneln mit einem isoenergetischen Sprung⁴⁶ wird wahrscheinlicher bzw. die coulombsche Unterstützung der ETL-Elektronen darf geringer sein. Unter hohem Stromfluss passiert dieser Abbau der positiven Ladungs-Ansammlung schneller als Ladung durch die HTL nachgeführt werden kann. Das vormals fast vollständig abgeschirmte Feld in der HTL wächst nun überproportional an, so dass sich der Ladungs-Schwerpunkt zur anodischen Seite verschiebt und die Kapazität wieder abnimmt. Ein Großteil der Löcher sitzt nun nicht mehr an der Grenzfläche, sondern bildet den SCL-Strom in der HTL. Für den minimalen Grenzwert der differentiellen Kapazität verbleiben dann wegen der SCL-Ströme sowohl in der HTL als auch in der ETL jeweils $2/3$ beider Schicht-Dicken als effektives Dielektrikum: $C_{min} = 3/2 \cdot C_0 = 0,7 \cdot C_1$.

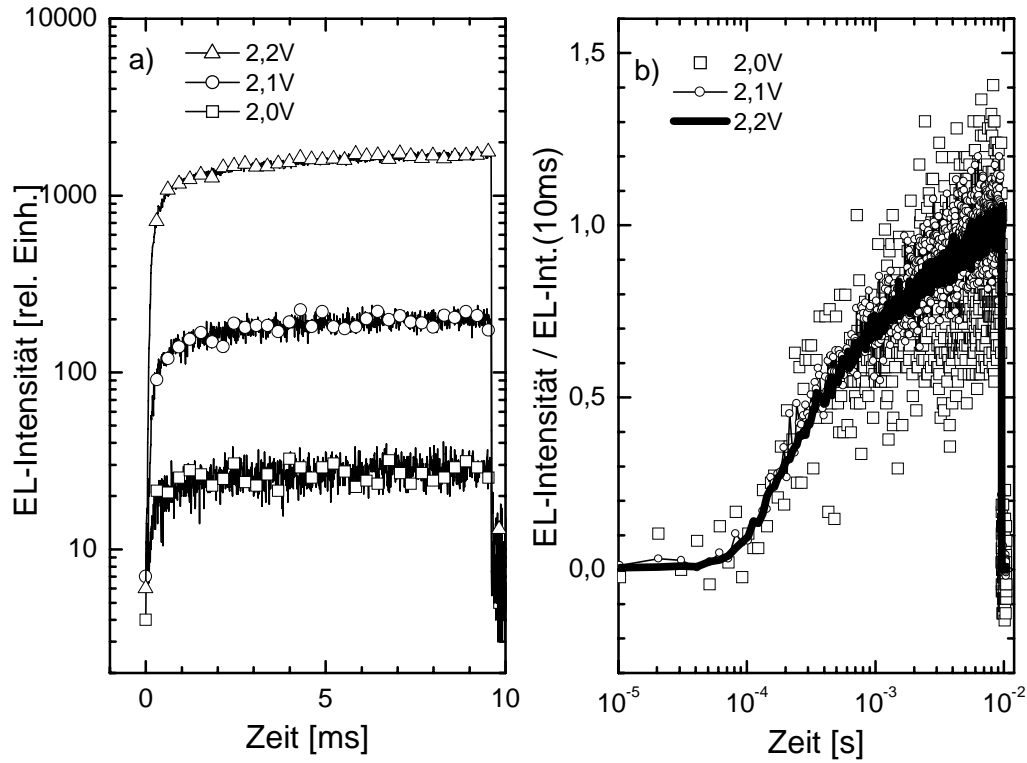


Abbildung 2-16: Transiente EL im Bereich der Einsatz-Spannung $U_{\text{El}} + \Delta U$. Während die Intensität bei jedem 0,1V-Schritt um eine Größenordnung zunimmt (a), ist das Zeit-Verhalten auffallend ähnlich, wie die normierte, einfach logarithmische Darstellung in (b) zeigt.

Fall 2: Die Elektronen-Beweglichkeit im Alq_3 ist stark Feld-abhängig. So liegt der oben gefundene Wert $\mu_e = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$ für kleine Felder

$$E \approx U_{\text{trap}} / d_{\text{ETL}} = 0,75\text{V} / 60\text{nm} \approx 10^5 \text{Vcm}^{-1}$$

wesentlich unter den Literatur-Werten für mittlere und hohe Felder (z.B. nach Chen et al.⁷⁴: $\mu_e = 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ für $0,16 \dots 1,0 \cdot 10^6 \text{Vcm}^{-1}$ und nach Naka et al.⁷⁵: $\mu_e = 4 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ für $0,5 \dots 0,8 \cdot 10^6 \text{Vcm}^{-1}$ (**Abbildung 2-23**). Eine Zusammenstellung findet sich in Ref. [76]). Bei angelegten Spannungen über 3V ist der Strom bereits über zwei Größenordnungen angewachsen. Die beobachtete starke Feld-Abhängigkeit der Beweglichkeit ist ein Hinweis darauf, dass nun auch weniger stark lokalisierte, energetisch höher liegende Zustände am Transport beteiligt sind. Somit tritt neben einer Erhöhung der Beweglichkeit auch eine Erhöhung der effektiven Injektions-Barriere auf. Beide Veränderungen wirken nach Ref. [48] (s. „Metall-Kathode“, S. 13) dem Auftreten eines SCL-Stroms entgegen. Es findet daher ein Übergang zu einem Injektions-limitierten Elektronen-Strom statt. Damit einher geht der Aufbau einer Elektronen-Ansammlung an dem $\text{Alq}_3|\text{Mg:Ag}(10:1)$ -Kontakt, so dass sich der Ladungs-Schwerpunkt der Elektronen aus dem Volumen hin zur Kathode verschiebt und somit

der Platten-Abstand des Kondensators größer und seine Kapazität kleiner wird. Schließlich wirkt wieder die gesamte ETL als Dielektrikum und es wird wieder die differentielle Kapazität C_I erreicht, wobei man als Bezugs-Spannung $U_I = 0,43\text{V}$ benutzen muss: $C_I = \Delta Q / \Delta U$ mit $\Delta U = (U - U_{EL})$. Aus **Abbildung 2-8a** (S. 30) wird die Annäherung der EIA an die Extrapolation für C_I ersichtlich: Bei 7,5V Spannung über ETL und HTL ist C_I wieder erreicht.

Tatsächlich ist Fall 2 wahrscheinlicher, denn die Quanten-Effizienz der EL für hohe Spannungen bleibt experimentell konstant, was nur mit letzterem Fall konform geht, denn im Fall 1 ist die Löcher-Injektion in die ETL mit zunehmender Spannung so stark begünstigt, dass ein Löcher-Leck-Strom durch die ETL die Quanten-Effizienz erniedrigen muss.

2.4 EL- und Strom-Messungen

2.4.1 Strom-Spannung Kennlinie

Die Stromdichte-Spannung Charakteristik bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung des ITO-Widerstands ist in **Abbildung 2-17** dargestellt (vgl. auch **Abbildung 2-15**, S. 46). Die Umkehrung des Sperr-Verhaltens für kleine, negative Spannungen ist in der Mess-Reihenfolge begründet: Der negative Ast ist unmittelbar im Anschluss an die maximalen, positiven Ströme gemessen worden. Im Allgemeinen werden dann aufgrund von Verschiebungen von Fremd-Ionen Sperr-Ströme im Kurzschluss-Fall beobachtet^{77;78;79}. Im Durchlass-Fall ist der Kennlinien-Bereich bis 2V kaum reproduzierbar und auch individuell Proben-abhängig, jedoch zeigen alle „frischen“ Proben ein steiles Anwachsen des Stromes bei etwa 2V. Die doppelt-logarithmische Auftragung über die Spannung ergibt ein Potenzgesetz mit $m = 4,4$ für mittlere und hohe Felder, wenn $U_{EL} = 1,94\text{V}$ von der angelegten Spannung abgezogen wird (**Abbildung 2-15**). Wie bereits erwähnt, stimmt dieser Spannungs-Wert, der zum Erhalt eines Potenz-Gesetzes gefunden wird, mit dem Spannungs-Wert des Überganges von C_I nach C_{II} aus der EIA überein (s. „Eingebautes Potential“, S. 40). Dieser Wert, der allgemein bei der Diskussion von Strom-Spannungs-Kennlinien mit dem eingebauten Potential gleich gesetzt wird, kann also mit Hilfe der EIA identifiziert werden als die Summe aus dem tatsächlichen eingebauten Potential ($e \cdot U_{BI}$) = $\Delta\Phi_A = 1,2\text{eV}$ und der Potential-Verschiebung durch die permanent negativ geladenen Fallenzustände im Alq_3 ($e \cdot U_{\text{trap}}$) = $0,75\text{eV}$. Das gefundene Potenz-Gesetz ist typisch für einen Raumladungs-begrenzten, Fallen-beeinflussten unipolaren(!) Strom, wobei für die Potenz m gilt⁸⁰: $j \propto U^{m+1} / d^{2m+1}$. Dieses ist ein weiteres Indiz für eine ohmsche Elektronen-Injektion, vorausgesetzt, dass die Feld-Umverteilung durch die Löcher über den gesamten Spannungs-Bereich aufrecht erhalten wird. Ein weiteres Indiz für Transport-limitiertes Verhalten *beider* Ladungs-Träger-Sorten ist die schwache Temperatur-Abhängigkeit der

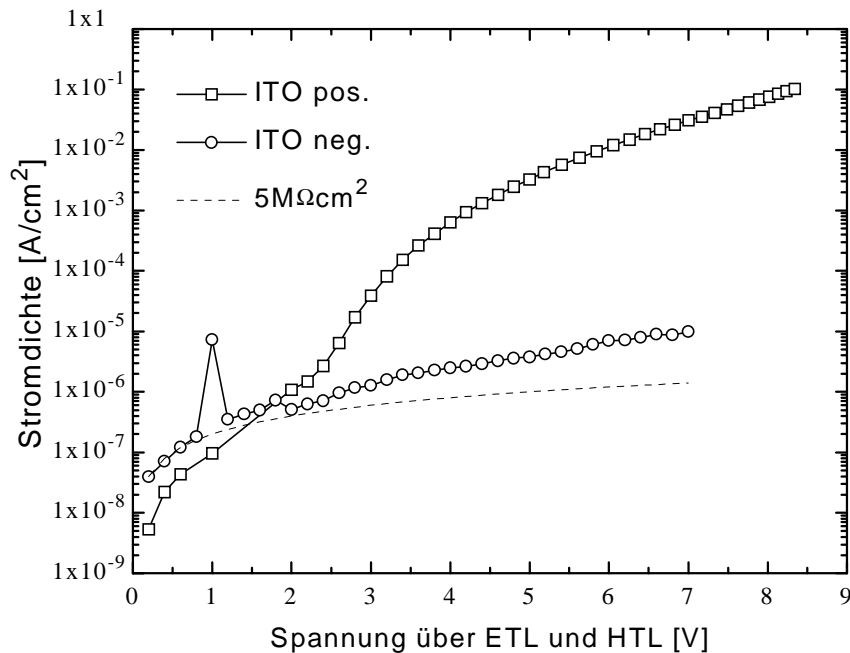


Abbildung 2-17: Stromdichte-Spannung Charakteristik der OLED. Für Spannungen oberhalb +5V ist der Spannungsabfall über dem ITO-Film nicht mehr zu vernachlässigen und wurde daher in dieser Darstellung von der angelegten Spannung abgezogen.

Kennlinie (**Abbildung 2-18**), die lediglich die Veränderung der Ladungs-Träger-Beweglichkeit widerspiegelt. Schließlich ist die große Strom-Dichte in der OLED bereits ein Hinweis auf eine ohmsche Elektronen-Injektion, da andere Injektions-Mechanismen nur geringere Ströme unterhalten können. Die Kennlinie der OLED ist nämlich vergleichbar mit der von Staudigel et al. gefunden Kennlinien für Zweischicht OLEDs vergleichbaren Typs, jedoch mit einer ohmschen Isolator|Metall-Kathode (ITO|HTL|Alq₃(50nm)|LiF|Al)⁸¹. Die Autoren zeigen die Ohmzität für den Alq₃|LiF|Al - Kontakt mit Hilfe von Strom-Transienten, die ein charakteristisches Maximum zeigen. Obwohl die Auswertung der Kennlinie diese Hinweise auf eine ohmsche Elektronen-Injektion aus dem Mg:Ag(10:1) in das Alq₃ liefert, kann dieser Sachverhalt nur für kleine Spannungen knapp oberhalb der EL-Einsatz-Spannung $U_{EL} = 1,94V$ mit Hilfe der EIA sicher unterstützt werden („Ohmzität für Elektronen des Mg:Ag(10:1)|Alq₃-Kontaktes“, S. 43). Für höhere Spannungen dagegen zeigt die EIA eine effektive Zunahme des gegenseitigen Abstandes der Löcher und der Elektronen, so dass bei angenommener ohmscher Elektronen-Injektion die Löcher nicht mehr ausschließlich an der HTL|ETL-Grenzfläche sitzen können. Somit ist die innere Feld-Umverteilung unvollständig, und das Feld über der ETL wächst nur noch sub-linear mit der angelegten Spannung. Die Auswertung der Kennlinie bedarf deshalb einer Korrektur in der

Spannung, bevor ein Potenz-Verhalten als Hinweis auf SCL-Strom interpretiert werden kann.

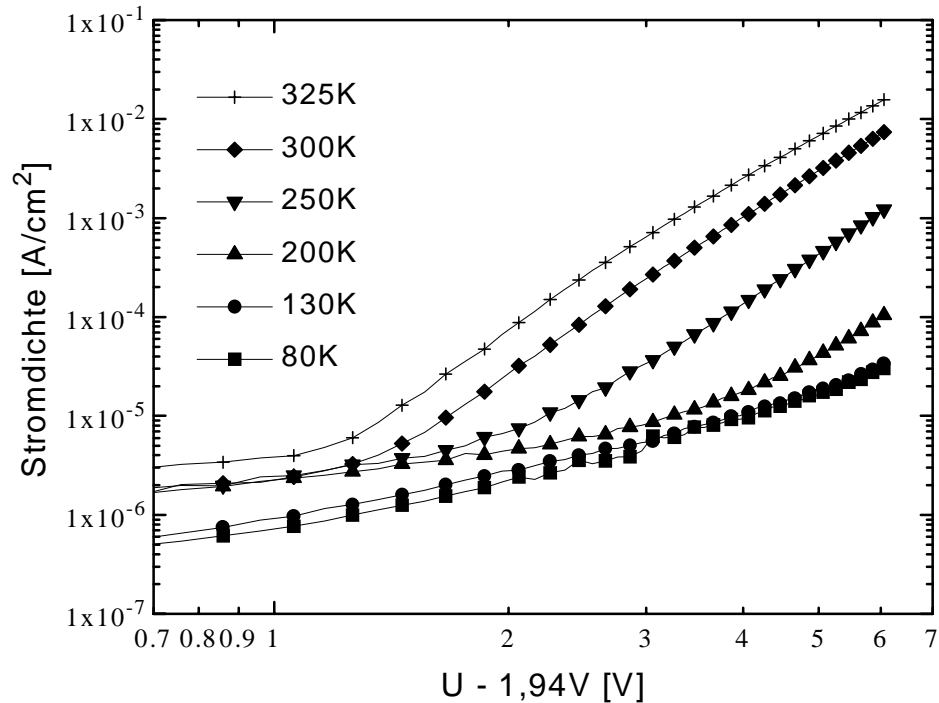


Abbildung 2-18: Doppelt logarithmische Auftragung der Temperatur-abhängigen Stromdichte-Spannung Charakteristik. Die Spannung ist korrigiert um $U_{\text{EL}}=1,94\text{V}$.

2.4.2 Elektrolumineszenz (EL)

Das Licht-aussendende Molekül der OLED ist das Alq_3 der ETL. Die EL kann ab 2,0V nachgewiesen werden (**Abbildung 2-19a**). In der Literatur wird keine kleinere Einsatzspannung als die hier gefundenen 2,0V für Alq_3 -Emission beschrieben. Das Emissions-Spektrum ist breit und unstrukturiert, über der Wellenlänge gemessen liegt das Maximum bei 522nm (2,38eV) und hat eine große Halbwerts-Breite von 0,52eV. Die Rekombinations-Zone innerhalb der ETL liegt unmittelbar an der Grenzfläche zur HTL. Dennoch gibt es hier keine Ansammlung von Elektronen, da keine positive Gegenladung auf der HTL-Seite detektiert wird. Demnach werden ankommende Elektronen nach Erreichen der Grenzfläche sofort vernichtet, wobei dieser Prozess mindestens so schnell erfolgen muss wie es der mittleren Hüpftrate entspricht. Daher ist es plausibel anzunehmen, dass die an der HTL|ETL-Energie-Barriere in großer Zahl aufgestauten Löcher nur mit Hilfe des Coulomb-Potentials der ankommenden Elektronen die Grenzfläche durchdringen können und dabei instantan Exzitonen bilden.

Aus dieser Modell-Vorstellung erklärt sich nicht nur die (zumindest für mittlere und hohe Spannungen bewiesene) vollständige Rekombination aller Ladungsträger, sondern auch das von Jonda et al. beschriebene Phänomen, dass TDAPB|Alq₃-OLEDs die selben Charakteristika zeigen, selbst wenn TDAPBs mit verschiedenen HOMO-Lagen $\Phi_{\text{HOMO}} = -5,35 \dots -5,09 \text{ eV}$ eingesetzt werden⁸². Die Höhe der Potential-Stufe für Löcher an der HTL|ETL-Grenzfläche ist also in einem beträchtlichen Ausmaß irrelevant für die Löcher-Injektion*.

EL-Effizienz

Die Strom-Spannung Kennlinie der OLED ist im Bereich kleiner Spannungen empfindlich von dem Alter des Bauteils abhängig. Während Effizienz-Messungen am Herstellungs-Ort, der Bayer AG in Uerdingen, eine konstante Quanten-Ausbeute schon ab 3,0...3,5V zeigen (**Abbildung 2-20**), konnte dieses Verhalten hier erst ab etwa 4,5V beobachtet werden, was einer Größenordnung im Strom entspricht (**Abbildung 2-19**). Es ist daher nicht sinnvoll, diese Abweichung von der konstanten Quanten-Ausbeute bei moderaten Spannungen systematisch zu untersuchen. Vielmehr sollte der ideale Grenzfall betrachtet werden, dass eine frisch präparierte OLED praktisch über den gesamten Spannungsbereich die selbe Quanten-Ausbeute zeigt. Die experimentellen Abweichungen können als Überhöhung des Probenstromes interpretiert werden, der nicht notwendigerweise als OLED-Leckstrom der Löcher aus der HTL über die ETL in die Kathode fließt, sondern über morphologische Defekte sich seinen Weg durch das fehlerhafte Bauteil sucht. Daher resultiert dann auch die schlechte Reproduzierbarkeit und die Alterungs-Empfindlichkeit.

Transiente EL

Das Ankling-Verhalten der OLED wurde über den gesamten Spannungsbereich der nachweisbaren EL untersucht (**Abbildung 2-16** und **Abbildung 2-21**). Es fällt auf, dass sowohl die EL-Intensität als auch das transiente Verhalten über Größenordnungen variieren. Um die transiente-EL-Kurven miteinander vergleichen zu können, wird eine Anklingzeit $t_{50\%}$ definiert als die Zeit, die bis zum Erreichen des halben stationären Wertes verstreicht. Die Zeitauflösung des Experimentes ist durch die Zeitkonstante $\tau = R \cdot C = 1,2 \mu\text{s}$ begrenzt. Rechnerisch bedeutet das für die prinzipiell kleinstmögliche $t_{50\%}$ -Zeit, also für den gedachten Fall einer verzögerungsfreien EL-Antwort auf die innere Spannung, folgendes: Aus der EL-Intensität-Strom Charakteristik kann man für hohe Spannungen abschätzen, dass die halbe stationäre EL jeweils bei 90% der betrachteten Spannung erreicht wird. Eine 90%ige OLED-Aufladung ist erreicht nach $t = \tau \cdot -\ln(0,1) = 2,9 \mu\text{s}$. Nach dieser Zeit liegt also erst die Spannung an den inneren

* Wegen der Lage des HOMO-Niveaus des Alq₃ bei $\Phi = -5,8 \text{ eV}$ beträgt die Variation der Potential-Stufe 0,45...0,7 eV.

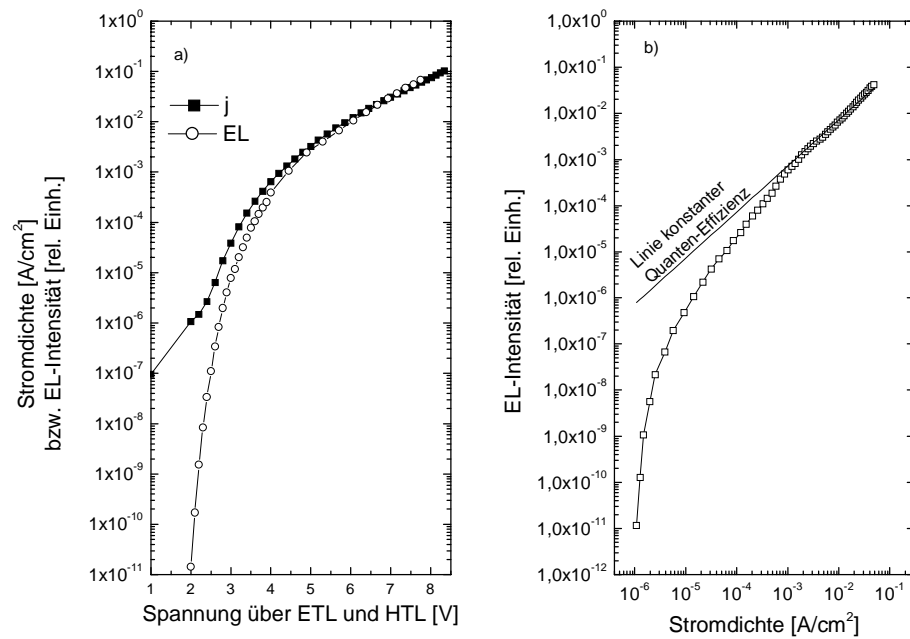


Abbildung 2-19: a) Vergleich der Strom-Spannung Kennlinie mit der EL-Intensität-Spannung Charakteristik. b) Doppelt logarithmische Darstellung der EL-Intensität über der Strom-Dichte.

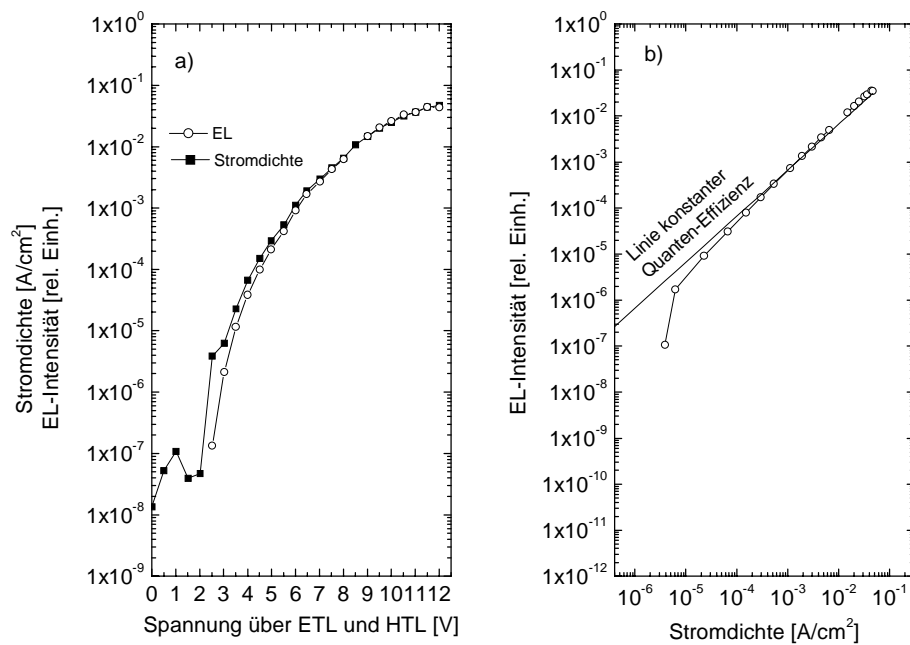


Abbildung 2-20: Analog Abbildung 2-19, jedoch Messungen am Herstellungs-Ort der OLED, durchgeführt von der Bayer AG.

Schichten der OLED an, die minimal für die gesuchte Leuchtkraft notwendig ist. Die kürzesten Zeiten im Experiment sind etwa nur doppelt so groß, so dass bereits mit dem Einfluss der elektrischen Zeit-Konstanten τ gerechnet werden muss. Dennoch kann für den gesamten Spannungsbereich ein einziges Potenzgesetz die Abhängigkeit dieser Ankling-Zeit von der Spannung beschreiben. In **Abbildung 2-22a, b** ist die Spannung sowohl um den Spannungs-Abfall über die äußeren Widerstände korrigiert, als auch $U_{EL} = 1,94V$ abgezogen. Es wird gefunden: $1/t_{50\%} \propto (U-U_{EL})^{1,8}$. In **Abbildung 2-22c** ist die selbe Ankling-Zeit über der relativen EL-Intensität aufgetragen. Aus der doppelt logarithmischen Auftragung erkennt man ein Gesetz $1/t_{50\%} \propto I_{EL}^{1/3}$.

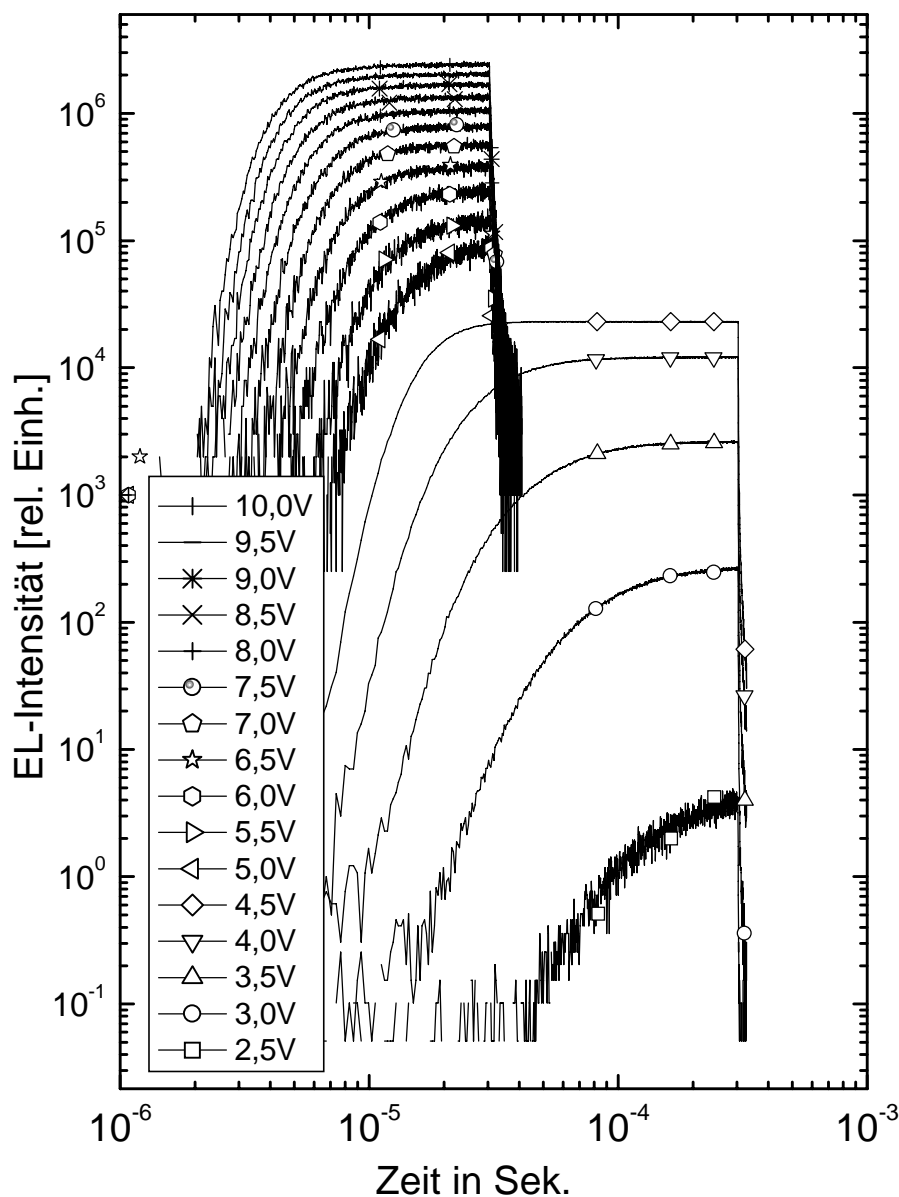


Abbildung 2-21: Transiente EL als Antwort auf eine Rechteck-Spannung in Abhängigkeit ihrer Amplitude.

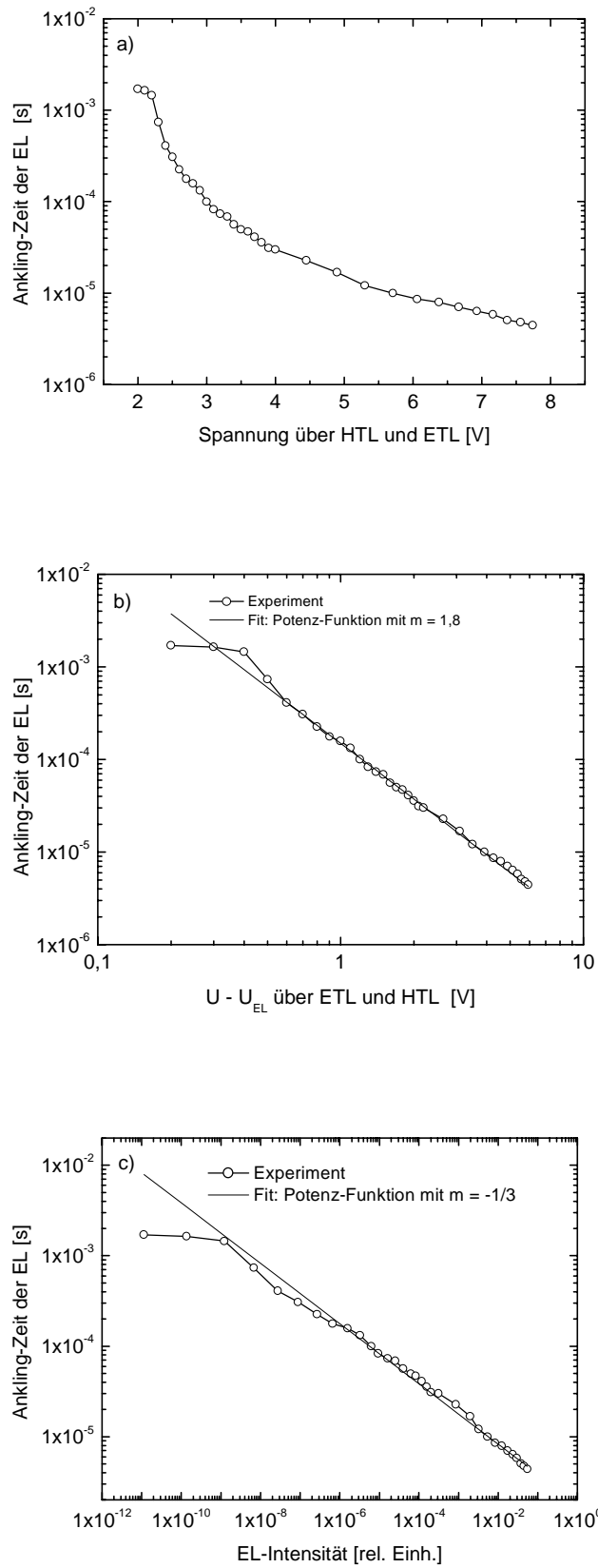


Abbildung 2-22: a) und b) Ankling-Zeit der EL in Abhängigkeit von dem Spannungs-Hub. c) Ankling-Zeit der EL über Die entsprechende stationäre EL-Intensität.

Solange die Elektronen in der ETL wesentlich unbeweglicher sind als die Löcher in der HTL ($\mu_{\text{TDAPB}} \cong 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), bestimmt die Transitzeit der Elektronen durch die Alq_3 -Schicht die Anklingzeit der EL. Nimmt man als Transitzeit das oben definierte $t_{50\%}$, und wegen der Löcher-Ansammlung an der HTL-ETL Grenzsicht als treibendes Feld $E = (U - U_{\text{EL}}) / d_{\text{ETL}}$, dann erhält man eine Abschätzung für die Spannungs-abhängige Beweglichkeit (**Abbildung 2-23**). Der Vergleich mit Literatur-Werten zeigt, dass diese einfache Abschätzung nur für große Transitzeiten plausible Werte liefert, also im Bereich schwacher Felder zwischen 2,2V und 5V angelegter Spannung. Für höhere Felder sind die abgeschätzten Beweglichkeiten wesentlich niedriger als für Alq_3 allgemein angenommen, denn der Aufbau der positiven Ladungs-Ansammlung in der HTL ist nun wesentlich langsamer als die Drift-Zeit der Elektronen, so dass die Feld-Umverteilung durch die Löcher der Geschwindigkeits-bestimmende Prozess für die EL ist. Tatsächlich ist bereits bei der Untersuchung der Ausschalt-Ströme gezeigt worden, dass neben der Zeitkonstanten $\tau = 1,2 \mu\text{s}$ für die Auf- und Ent-Ladung des äußeren Kondensators der Kapazität C_0 eine wesentlich größere Zeitkonstante $\tau = 3,6 \mu\text{s}$ auftritt, die der inneren Feld-Umverteilung durch die Löcher-Drift zur HTL|ETL-Grenzfläche zuzuschreiben ist (**Abbildung 2-1**, S. 23). Obwohl diese Drift-Zeit überraschenderweise unabhängig von der angelegten Spannung ist, lässt sich die Beweglichkeit der Löcher

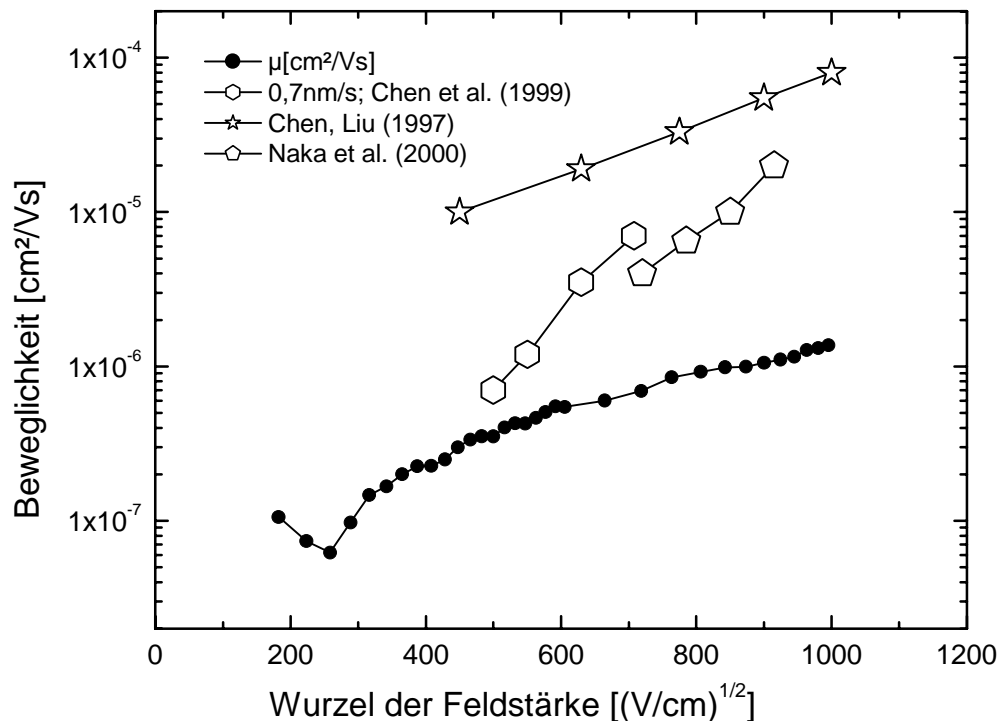


Abbildung 2-23: Elektronen-Beweglichkeit des Alq_3 , errechnet aus der Ankling-Zeit der EL, im Vergleich mit Literatur-Werten aus TOF-Messungen.

hieraus abschätzen. Als Flugzeit soll die Zeitkonstante $\tau = 3,6\mu\text{s}$ benutzt werden, als treibendes Feld eine mittlere 5V-Spannung über die Gesamt-Dicke der OLED $d = 150\text{nm}$: $\mu_{\text{TDAPB}} = (d_{\text{HTL}} \cdot d_{\text{OLED}}) / (\tau \cdot U) = 5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert liegt nur geringfügig unterhalb des aus TOF-Messungen an TDAPB:PVK(50:50) erhaltenen Wertes²⁸.

Wenn man das transiente Verhalten der Elektronen isoliert beobachten will, muss man die starke Feld-Abhängigkeit der Elektronen-Beweglichkeit des Alq_3 ausnutzen und zu kleinen Spannungen übergehen. Bei 3,0V ist die transiente EL noch wesentlich langsamer als der Auflade-Vorgang der OLED, wie in **Abbildung 2-24** gezeigt wird. So ist es möglich, das Anklingen der EL ausschließlich mit elektronischen Prozessen zu erklären. In dieser Abbildung ist neben der Antwort auf einen Spannungs-Puls von 0V auf 3V auch das Verhalten der OLED bei einer Vorspannung von $2,5\text{V} > U_{\text{EL}}$, $2,0\text{V} \approx U_{\text{EL}}$ und negativer Vorspannung -3V aufgetragen. Im Fall ohne Vorspannung beobachtet man zunächst eine Verzögerungs-Zeit $t_d = 20\mu\text{s}$, bevor die EL einsetzt. Diese Wartezeit verstreicht, bis die schnellsten Elektronen an der ETL|HTL Grenzfläche angekommen sind. Bei einer Vorspannung oberhalb $U_{\text{EL}} = 1,94\text{V}$ leuchtet die Probe schon vor dem Zuschalten des Spannungs-Pulses, und die EL wächst instantan an. Der Wegfall einer Zeit-Verzögerung könnte nicht erklärt werden, wenn die ETL praktisch

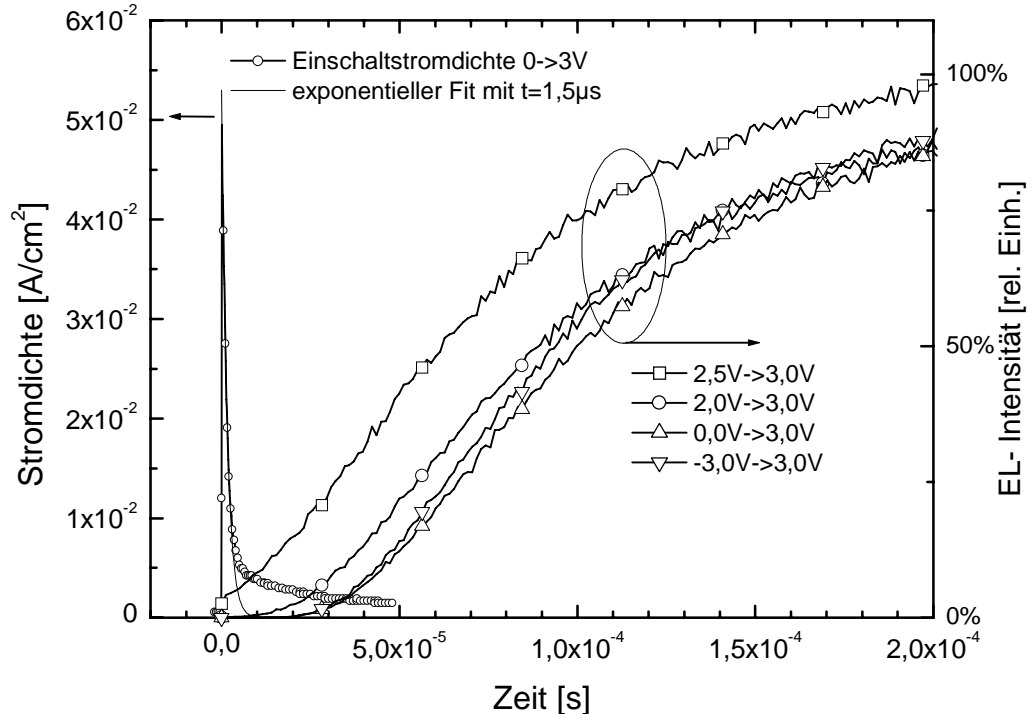


Abbildung 2-24: Offset-Abhängigkeit des Ankling-Verhaltens der EL bei 3,0V. Bei dieser niedrigen Spannung ist die Zeitkonstante der inneren Spannung vernachlässigbar, wie der Fit des Auflade-Stromes zeigt.

Ladungsträger-frei wäre, da die zusätzlich injizierten Elektronen die selbe Laufzeit abwarten müssten, bis sie in die Rekombinationszone gelangten. Nach dieser Zeit ist aber im Experiment keinerlei zusätzlicher Anstieg der EL zu erkennen. Also müssen die Elektronen schon im Volumen der ETL sitzen, durch die Feld-Erhöhung eine höhere Drift-Geschwindigkeit annehmen und/oder aus Fallen befreit werden, so dass die nahe bei der Rekombinationszone sitzenden sofort zu einer Erhöhung des Stromes in die Rekombinations-Zone beitragen. Diese Interpretation bestätigt die Existenz eines Transport-begrenzten Stromes in der ETL.

Bei -3V Vorspannung bleibt die Verzögerungszeit exakt konstant, aber die EL wächst steiler an, das transiente Verhalten ist also etwas weniger dispersiv. Demnach führt die negative Vorspannung zu einer teilweisen Entleerung von Fallenzuständen. Denn wenn zunächst weniger geladene Fallen-Zustände in der ETL vorliegen, hat das keinen Einfluss auf die Drift-Zeit der schnellsten Elektronen, die ja bereits sehr günstige Transport-Pfade benutzen, aber die nachfolgende Masse sollte etwas ungehinderter vorrücken können, so dass der Wert der stationären EL früher erreicht wird.

Für den Bereich der Einsatz-Spannung der EL fallen Abweichungen von den oben beschriebenen Abhängigkeiten der Anklingzeiten auf. Wie in **Abbildung 2-16** (S. 48) gezeigt, sinkt die EL-Intensität von 2,2V nach 2,1V bzw. von 2,1V nach 2,0V jeweils um eine Größenordnung ab. Das Erstaunliche dabei ist das praktisch unveränderte Zeitverhalten. Eine Extrapolation der Werte bei höheren Spannungen ließe mindestens jeweils eine Verdoppelung der Anklingzeiten erwarten (s. **Abbildung 2-22**). Mögliche Ursachen hierfür sind folgende:

i) die Beweglichkeit der Elektronen im Alq₃ zeigt für kleine Felder $E \leq 0,6\text{V}/60\text{nm} = 10^5\text{Vcm}^{-1}$ eine umgekehrt proportionale Feld-Abhängigkeit $\mu \propto 1/E$, so dass die Flugzeiten der Elektronen trotz erniedrigtem Feld nicht abnehmen, denn $1/t \propto \mu \cdot E = \text{const.}$. Solch eine Zunahme der Beweglichkeit bei sehr kleinen Feldern wird z.B. von P. M. Borsenberger et al. bei TOF-Messungen an 1,1-Bis(di-4-tolylaminophenyl)-Cyclohexan in Polycarbonat gefunden⁸³.

ii) Wie bereits erwähnt existieren in der ETL negativ geladene Fallen-Zustände mit einem großen mittleren Abstand von etwa 22nm zueinander. Wenn die angelegte Spannung dem eingebauten Feld entspricht ($U - U_{\text{EL}} = 0$), bewirken diese Ladungen *im Mittel* eine Feldfreiheit an der Kathode. Diese Feldfreiheit ist jedoch starken lokalen Schwankungen unterworfen, die aufgrund der Dichte und Feldumverteilung der Fallenzustände auf der Längenskala über 10nm und der Energie-Skala einige 100meV betragen müssen. Deshalb wird der Strom nicht länger als reiner Drift-Strom fließen können, der homogen die Probe durchsetzt. Es werden energetisch günstige Pfade übrig bleiben, die den Strom perkolutiv durch die 60nm dicke Schicht führen. Diese Perkulations-Pfade sind im Wesentlichen durch ihr „schwächstes Glied“ in der Kette der Hüpf-Orte charakterisiert, nämlich durch den energetisch ungünstigsten Sprung. So fällt die gesamte Kette für den Strom-Transport aus, wenn dieser Sprung nicht mehr

ausreichend von einem äußeren Feld unterstützt ist. Wird also die äußere Spannung weiter vermindert, fallen immer mehr Pfade für den Transport aus, und der Strom und damit die EL brechen zusammen. Die Transitzeit für einen durchschnittlichen Pfad ändert sich jedoch nicht, da sie nicht von der Drift-Geschwindigkeit, sondern von der Diffusions-Geschwindigkeit bestimmt ist. Denn die Extrapolation der Drift-Geschwindigkeiten ergäbe ja geringere Geschwindigkeiten als beobachtet werden.

iii) Im Kapitel „Ohmzität für Elektronen des Mg:Ag(10:1)|Alq₃-Kontaktes“ (S. 43ff.) wurde bereits ein Modell vorgestellt, nach dem im Spannungs-Bereich knapp oberhalb der EL-Einsatz-Spannung eine konstante Anklingzeit der EL postuliert wird. Der Grund liegt hier in der Rolle der permanent negativ geladenen Fallen im Alq₃ als Quelle für einen konstanten Beitrag eines inneren Feldes, das die Elektronen erfahren, sobald sie in die ETL injiziert sind. Zwar bleibt eine, wenn auch relativ kleine, Erhöhung der Driftgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Spannung um 0,2V, doch der Anteil dieser „schnellen“ EL an der gesamten EL ist so groß wie das Verhältnis der stationären EL bei 2,0V zu dem Wert bei 2,2V, also um zwei Größenordnungen zu klein um eine Rolle zu spielen.

Welcher dieser drei Erklärungs-Ansätze den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommt, ist nicht mit Sicherheit zu klären, wenngleich das Modell iii) unmittelbar aus den EIA-Ergebnissen folgt und deshalb favorisiert ist. Auch das extrem steile Anwachsen der EL, nämlich um eine Größenordnung pro Zehntel Volt, erklärt sich zwanglos nur aus iii), da hier jedes Überschuss-Elektron der Metall-Kathode sofort (weil ohmsch) injiziert wird und dann die ETL durchläuft und rekombiniert. Sobald also an diesem *einen* Ort des kathodischen Kontaktes die makroskopisch resultierende Feld-Freiheit erreicht ist, setzt die EL sprunghaft ein. In i) und ii) hingegen spielen die energetischen Umgebungen für *jeden* einzelnen Hüpf-Prozess bis zum Erreichen der Rekombinations-Zone eine Rolle, so dass ein weicherer Anstieg der EL zu erwarten wäre.

Das Ausschalt-Verhalten der EL ist in **Abbildung 2-25** in doppelt logarithmischer Darstellung über jeweils vier Größenordnungen gezeigt. Die EL-Intensitäten sind dabei auf den jeweiligen stationären Wert normiert, so dass die Form des Abklingens besser vergleichbar wird, obwohl die absolute Intensität über drei Größenordnungen streicht. In Analogie zu dem Einfluss der Zeitkonstanten beim Einschalten der OLED, wo die Antwort-Verzögerung aufgrund der EL-Spannung Charakteristik wesentlich größer war als diese Zeitkonstante, kann das Abklingen der EL schneller als die Zeitkonstante erfolgen, selbst wenn keine anderen EL-Mechanismen beteiligt wären als die stationären. Für einen inneren Spannungs-Abfall von 20% und damit grob geschätzt einem stationären EL-Abfall auf unter ein Viertel benötigt man eine Zeit von nur $t = \tau \cdot -\ln(0,8) = 0,28\mu\text{s}$. So ist es zu erklären, dass der erste Abfall eine Zeit-Verzögerung von nur $0,55\mu\text{s}$ zeigt, was ja deutlich unterhalb der Zeitkonstanten des Stromkreises $t = 1,2\mu\text{s}$ liegt. Ist die EL auf Werte unterhalb 1% abgeklungen,

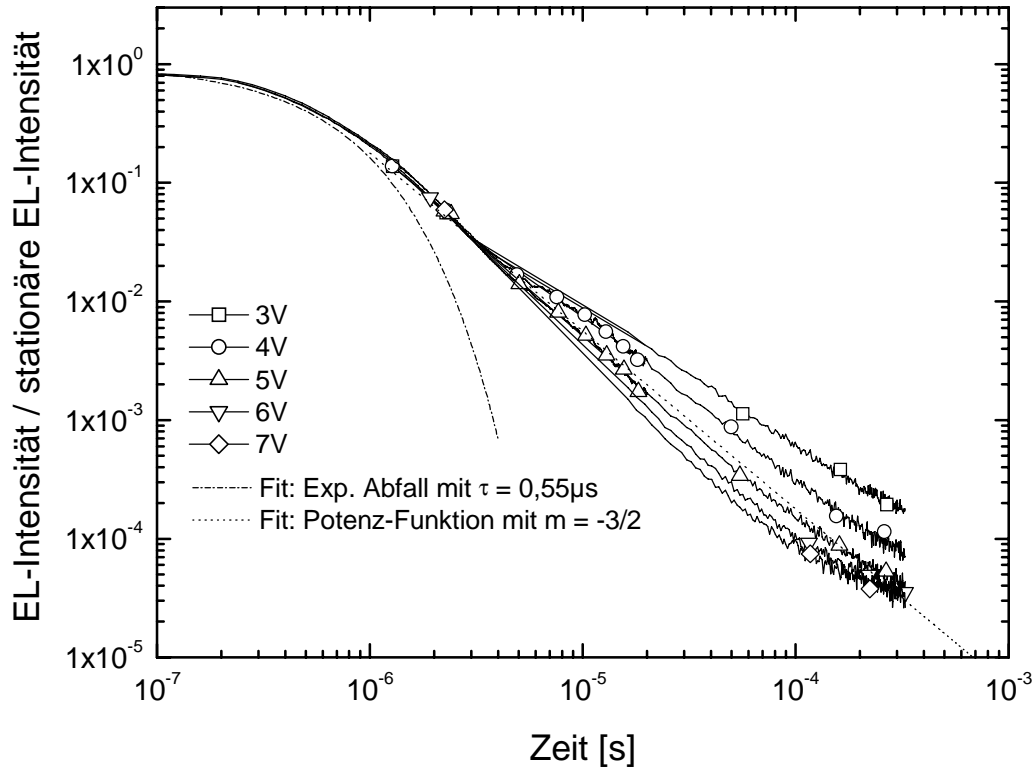


Abbildung 2-25: EL-Intensitäts-Abfall nach Abschalten der Spannung ($t=0$). Aufgetragen sind die auf ihren jeweiligen stationären Wert normierten EL-Intensitäten.

verlangsamt sich dieser Abfall dramatisch, so dass im Bereich $t = 5 \dots 500 \mu\text{s}$ ein Potenz-Gesetz mit $m = -3/2$ gefunden wird. Diese EL kann nicht aus dem Volumen der ETL stammen, denn eine abklingende EL aufgrund von Ladungsträger-Rekombination in *einer* Schicht zeigt typischerweise ein exponentielles Zerfalls-Verhalten⁸⁴. Auch tritt kein „Overshoot“ auf, wie er in Zweischicht-OLEDs⁸⁵ oder auch in Einschicht-OLEDs mit Al_2O_3 -Isolator-Schicht⁸⁶ beobachtet werden kann, wenn eine Ladungsträger-Sorte vom Durchlass-Feld in einer anisotrope Falle (Sackgasse, „dead end“) in unmittelbarer Nähe zur Rekombinations-Zone gehalten wird. Die einfachste und plausibelste Erklärung für das beobachtete Abklingen der EL ist eine Rekombination von coulombsch gebundenen $\text{TDAPB}^+ \text{-Alq}_3^-$ -Paaren an der HTL|ETL-Grenzfläche, da der Sprung des Loches zum Alq_3^- als Befreiung aus einem tiefen Fallen-Zustand betrachtet werden kann, was mathematisch auf die oben beschriebene Potenz-Funktion führt. Die Dichte dieser Paare ist wesentlich geringer als die Dichte der Löcher in der Anreicherungs-Schicht des TDAPB. Um hierfür eine Abschätzung zu bekommen, integriert man die abklingende EL-Intensität über die Zeit ab $1 \mu\text{s}$ und erhält als Ergebnis das Produkt stationäre EL-Intensität I_{DC} mal Zeit: $I_{\text{DC}} \cdot 0,3 \mu\text{s}$. Die abklingende

EL entspricht also der Anzahl EL-Ereignisse, die stationär in einem Zeit-Intervall von $t = 0,3\mu\text{s}$ auftritt. In dieser Zeit fließt eine Ladungsmenge, die je nach betrachteter Spannung zwischen 3pC und 3nC liegt. Die Löcher-Dichte an der HTL|ETL-Grenzfläche beträgt wesentlich größere $3...7\text{V} \cdot 16,5\text{nF} = 50...115\text{nC}$. Damit steht die Erklärung der abklingenden EL mit der Rekombination von $\text{TDAPB}^+ \text{-Alq}_3^-$ -Paaren im Einklang mit der Beobachtung, dass es keine wesentliche Elektronen-Ansammlung in der Rekombinations-Zone gibt.

2.5 Alterung

Die Lebensdauer einer OLED wird üblicherweise in einem Konstant-Strom-Experiment quantifiziert⁸⁷: Für die besten OLEDs war eine Stromstärke von $8\text{mA}/\text{cm}^2$ bei $5,4\text{V}$ ausreichend, um eine Anfangs-Leuchtstärke von $150\text{cd}/\text{m}^2$ zu erzielen. Nach 200h musste die Spannung zur Aufrechterhaltung der Stromdichte auf $7,7\text{V}$ erhöht werden, gleichzeitig fiel die Helligkeit der OLED auf den halben Start-Wert ab⁸⁸. Es verschlechtert sich also nicht nur die Leistungs-Effizienz der OLED, sondern auch die Quanten-Effizienz. Letzteres ist bei der Untersuchung des Alterungs-Phänomens von großer Wichtigkeit, da die in der Literatur oftmals diskutierte Dipol-Felder oder Ionen-Ansammlungen innerhalb der OLED lediglich die angelegte Spannung teilweise kompensieren. Dann ist zwar eine Erhöhung der Betriebs-Spannung notwendig, die Quanten-Effizienz bleibt jedoch unbeeinflusst. Weiter fällt auf, dass im Konstant-Strom-Experiment das Zeitverhalten der Helligkeits-Abnahme sehr ähnlich dem der Spannungs-Erhöhung ist, also die Abnahme der Quanten-Ausbeute einher geht mit einer Zunahme des elektrischen Widerstandes. Ob auch die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit abnimmt, ist hierbei eine interessante Frage. Für die frische OLED konnte ja gezeigt werden, dass der OLED-Strom gleich dem Rekombinations-Strom ist, zumindest für Spannungen oberhalb $3...4\text{V}$ (s. „Elektrolumineszenz (EL)“, S. 51). Die Abnahme der Quanten-Ausbeute kann aber zweierlei Ursachen haben: i) Der Anteil der nicht-strahlenden Rekombinations-Kanäle nimmt zu, oder ii) es etablieren sich Leck-Ströme der Minoritäts-Ladungsträger über die HTL|ETL-Grenzfläche hinweg, so dass der OLED-Strom größer ist als der Rekombinations-Strom. Doch bevor die Prozesse in der HTL und ETL betrachtet werden sollen, folgen zunächst einige Anmerkungen zu der Elektroden-Alterung.

2.5.1 Elektroden

Wie bereits im Kapitel „Transparente Anode“ (S 5) erläutert wurde, ist wegen der leitfähigen Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat und der damit erreichten Feld-Minimierung an der ITO-Oberfläche keine Schädigung des ITO zu erwarten. Lediglich aufgrund des unverminderten Stromflusses ist eine Veränderung denkbar. Da in der Literatur beschrieben wird, dass ohne Loch-injizierende PEDT/PSS-Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat eine Widerstands-Erhöhung der Anode auftritt⁸⁹, kann eine

Schädigung des ITO ausgeschlossen werden, wenn der ITO-Widerstand bei einer alten OLED unverändert geblieben ist. Tatsächlich ergab die Auswertung transienter Ströme keine Veränderung der Widerstände der Zuleitungen, also weder des ITO, noch der PEDT/PSS-Schicht(!) oder der Mg:Ag(10:1)-Kathode. Für letztere ist dieses Kriterium allerdings nicht ausreichend, denn es wird eine Trübung der Metall-Kathode beobachtet, was auf eine teilweise Ablösung des Mg:Ag(10:1) schließen lässt: Die Reflektivität des Kontaktes in Detektor-Richtung nimmt während des Betriebs über mehrere Stunden um bis zu 10% ab, d.h. etwa 10% der Fläche streut oder absorbiert das Abfrage-Licht. Auch wird eine Fleckigkeit der nachlassenden EL beobachtet, die in der Literatur auf eine makroskopische Zerstörung der Magnesium-haltigen Kathoden zurück geführt wird^{52;90}. Doch neben der Problematik der Metall-Korrosion, der man mit einer Verbesserung des Prozess-Vakuums und einer optimierten Verkapselungs-Technik begegnen kann, muss es auch Veränderungen in den organischen Schichten geben, zumal in der Literatur auch von reversiblen Veränderungen der Leistungs-Effizienz von OLEDs berichtet wird⁹¹.

2.5.2 HTL und ETL

Die EIA der alternden OLED liefert Informationen über die Veränderungen in den Ladungs-Verteilungen und den Injektions-Mechanismen, wie sie bisher für die „frische“ OLED beschrieben worden sind. Ausgehend von jenen Modell-Vorstellungen können wesentliche Aspekte der Alterung isoliert werden, die der alleinigen Auswertung von Strom-EL-Spannungs-Charakteristika nicht zugänglich sind. So wird die Aussagekraft der EIA selbst durch die makroskopisch sichtbare, teilweise Zerstörung der Metall-Kathode nicht beeinträchtigt, und insbesondere am Rand der Metall-Pfannen auftretende elektrische Kurzschlüsse der OLED-Schichten können die EIA nur unwesentlich stören. Daher sind die EIA-Ergebnisse selbst an stark beschädigten Proben gut reproduzierbar, wohingegen die Strom-Spannungs-Kennlinien oftmals wegen spontaner Widerstands-Einbrüche unbrauchbar werden. Also wird nicht versucht, die Abnahme der Stromdichte und der EL-Intensität direkt zu quantifizieren, und dennoch wird sich zeigen, dass ausgehend von einem Modell der Ladungs-Verteilungen eine quantitative Voraussage über die Erhöhung der EL-Einsatz-Spannung aufgestellt werden kann.

Im Folgenden soll jedoch nicht nur die gewöhnliche EIA betrachtet werden, sondern auch die differentielle EIA (s. „Elektrisch induzierte Absorption“, S. 15). Der wesentliche Grund hierfür ist die höhere Präzision dieses Experiments. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, dass eventuell auftretende extrem langsame Aufladungs-Vorgänge erfasst werden können. Da aber bestätigt werden konnte, dass die Integration der differentiellen EIA immer identisch mit der gewöhnlichen EIA ist, ist gezeigt, dass sehr langsame Prozesse, die der Modulation nicht mehr folgen können, nicht auftreten. Man beachte, dass die differentielle EIA proportional zu der differentiellen Kapazität der OLED ist, also direkt mit der Größe skaliert werden kann, die bisher bereits zur Charakterisierung der Ladungs-Verhältnisse in der OLED benutzt worden ist.

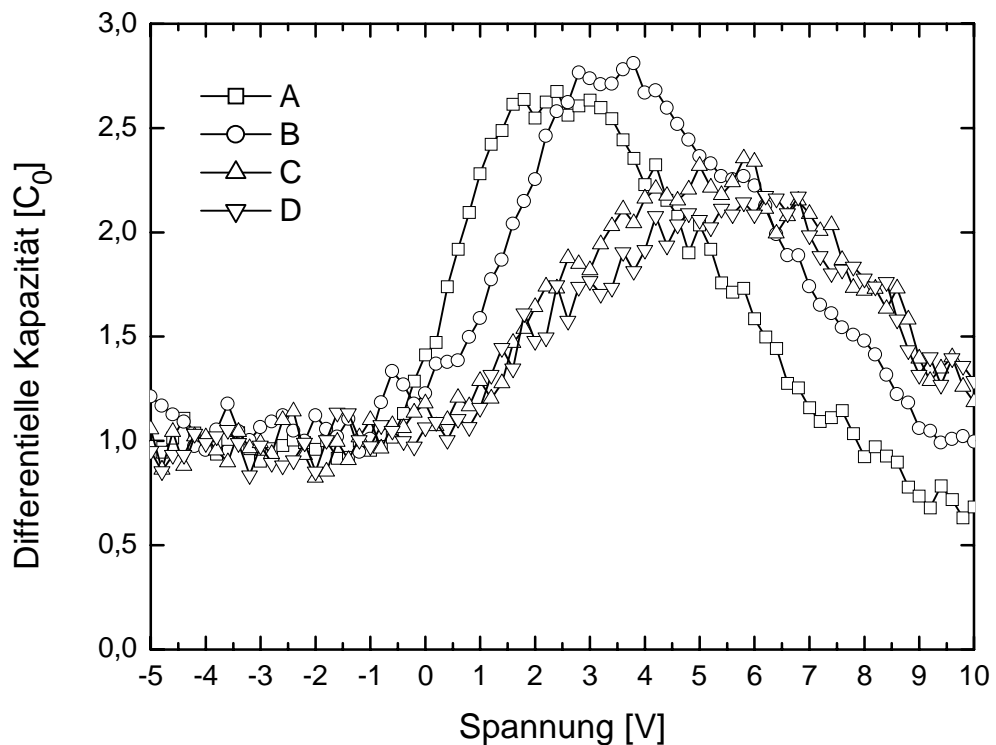


Abbildung 2-26: Differentielle EIA mit einer Modulations-Amplitude von 2V, aufgenommen nach unterschiedlichen Betriebszeiten der OLED: Zustand A nach 10min bei 10mA (7,8V → 8,1V); B nach 25h bei 10mA (→9,3V); C nach weiteren 25h bei 10mA (→10V) und D nach weiteren 50h bei 10mA → 7mA (10V)

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass dieses streng nur für infinitesimal kleine Spannungs-Modulationen gilt, im Experiment jedoch ein 2,0V-Spannungs-Hub gewählt werden musste, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

In **Abbildung 2-26** und **Abbildung 2-27** sind die Ergebnisse der gewöhnlichen und der differentiellen EIA dargestellt, unmittelbar nacheinander gemessen an der selben OLED nach folgenden Betriebs-Zeiten: Zustand A nach 10min bei 10mA (7,8V → 8,1V); Zustand B nach 25h bei 10mA (8,1V → 9,3V); Zustand C nach weiteren 25h bei 10mA (9,3V → 10V); Zustand D nach weiteren 50h bei 10mA → 7mA (10V).

Aus der gewöhnlichen EIA kann man bereits ablesen, dass es keinerlei Alterungsbedingte Veränderungen der Löcher-Verteilung unter Sperr-Spannung gibt. Das Anwachsen der Löcher-Anzahl im Durchlass-Fall zeigt dagegen eine neue Spannungs-Abhängigkeit*. Diese Aussagen werden von der differentiellen EIA bestätigt. Für deren Interpretation ist jedoch die Amplitude der Modulation $\Delta U = 2,0V$ zu berücksichtigen,

* Der Signal-Einbruch bei 2V ist apparativ bedingt und hat keine Relevanz.

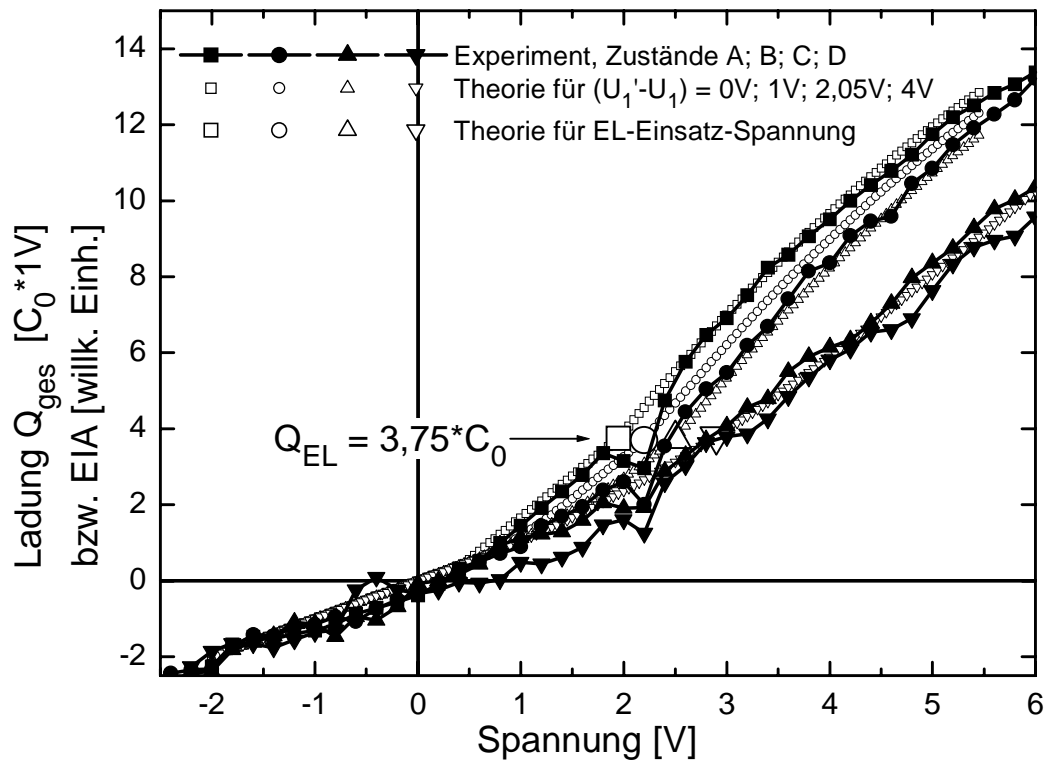


Abbildung 2-27: gewöhnliche EIA in den selben Alterungs-Zuständen A - D wie in Abbildung 2-26, sowie eine Schar gerechneter Graphen nach der vorgestellten Theorie mit ihren EL-Einsatz-Spannungen.

da diese eine Verschmierung der gesuchten EIA-Ableitung über der Spannung bewirkt. Eine mathematische Extrapolation auf eine verschwindend kleine Amplitude $\Delta U \rightarrow 0V$ ist wegen der dann auftretenden Verstärkung des Rauschens nicht sinnvoll. Berücksichtigt man diese Amplitude $\Delta U = 2,0V$, können folgende Punkte aus der differentiellen EIA abgelesen werden:

- Im Spannungs-Bereich $U \leq U_1 = 0,43V$ entspricht das EIA-Signal unverändert der differentiellen Kapazität $C_0 = 7,5nF$, selbst im stark geschädigten Zustand D.
- Die Einsatz-Spannung für den Anstieg der differentiellen Kapazität über C_0 hinaus bleibt konstant bei $U_1 = 0,43V$.
- Doch während die frische OLED bei U_1 übergangslos von C_0 auf C_1 wechselt (s. **Abbildung 2-8b**, S. 30), charakterisiert U_1 nun den Beginn eines Spannungs-Intervalls ($U_1 \dots U_1'$), innerhalb dessen die differentielle Kapazität von C_0 auf C_1 kontinuierlich anwächst.
- Die differentielle Kapazität $C_1 = 2,2 \cdot C_0$ tritt für *alle* Alterungs-Schritte wieder auf.
- Die differentielle Kapazität $C_{II} = 3,3 \cdot C_0$ erlischt bei fortgeschrittener Alterung vollständig (Zustand C und D).

Die Beobachtung i) führt schon für sich allein genommen zu einer wesentlichen Aussage über die Stabilität der Anode. Im Kapitel „Diskussion der elektrisch induzierten Absorption“ (S. 33) wurde bereits die Ohmzität der Anode mit dem EIA-Signal in Sperr-Richtung begründet. Es konnte nämlich gezeigt werden, dass der Löcher-injizierende Kontakt ITO|PEDT/PSS|TDAPB eine Quasi-Anode in einer TDAPB⁺-Kationen-Schicht ausbildet. Da sowohl in der gewöhnlichen EIA als auch in der differentiellen EIA keinerlei Alterungs-bedingte Veränderungen im Spannungsbereich $U < U_1 = 0,43\text{V}$ auftreten, ist diese Ohmzität für die Löcher-Injektion in die HTL uneingeschränkt erhalten geblieben.

Die Punkte ii) bis v) dagegen sind nur im gemeinsamen Kontext zu interpretieren:

Die Spannung $U_1 = 0,43\text{V}$ wurde bei der frischen OLED bereits als diejenige Spannung identifiziert, oberhalb derer kein Sperr-Feld mehr an der anodischen Seite der HTL anliegt, so dass Löcher in die HTL eindringen können und so zu einer erhöhten differentiellen Kapazität $C > C_0$ beitragen (vgl. **Abbildung 2-12c**, S. 39). Überraschenderweise bleibt diese Spannung konstant, selbst bei fortgeschrittener Alterung (Zustand D). Hieraus folgt unmittelbar, dass die notwendige Spannungserhöhung im Konstant-Strom-Experiment *nicht* auf neu entstandene, permanente(!) Dipolschichten zurückzuführen ist. Jede zusätzliche Dipolschicht muss die Spannung U_1 verschieben. Umgekehrt heißt das aber auch, dass die bereits vorliegende Dipolschicht, bestehend aus der negativen Ladung im Alq₃ und der kathodischen Gegenladung, unverändert bleibt. Die Alterung hat also keinen Einfluss auf die Anzahl der permanent geladenen Zustände im Alq₃, weder eine Erhöhung der negativen Ladung noch eine Kompensation durch positive Ladung wie z.B. Alq₃⁺ wird beobachtet. Auch eine etwaige Dipolschicht an der Alq₃|Mg:Ag(10:1)-Grenzfläche in (+|-)-Richtung wäre zwar der angelegten Spannung entgegengerichtet und würde in der Tat die inneren Felder erniedrigen^{*}. Jedoch resultierte dann eine Verschiebung *aller* charakteristischer Spannungen zu höheren Werten, also auch der Einsatz-Spannung der Löcher-Injektion U_1 . Außerdem sollte eine entstehende, bis zu einige Volt Spannung kompensierende Dipolschicht an der Kathoden-Oberfläche das Injektions-Verhalten drastisch ändern, so dass die differentielle Kapazität $C_{II} = 3,3 \cdot C_0$ schon bei geringfügiger Alterung verschwinden müsste[†].

Die wesentlichen Hinweise auf den Alterungs-Mechanismus, der zumindest die erste Betriebs-Zeit dominiert, erhält man aus der Betrachtung des Spannungsbereichs $U_1 \dots U_1'$, innerhalb dessen die differentielle Kapazität von C_0 auf $C_I = 2,2 \cdot C_0$ anwächst,

^{*} Man beachte, dass Dipole, die innerhalb *eines* Materials entstehen, sich im äußeren Feld so ausrichten, dass sie die inneren Felder an den Grenzflächen des Materials *erhöhen*, in typischen OLED-Anordnungen (U_{BI} negativ) das eingebaute Potential nivellieren und letztendlich eine Erniedrigung der EL-Einsatz-Spannung bewirken.

[†] C_{II} tritt ja nur wegen der ohmschen Injektion der Elektronen über die Alq₃|Mg:Ag(10:1)-Grenzfläche auf.

denn alle Punkte ii) bis v) sind hier involviert. So wird im Folgenden ein Alterungs-Modell vorgestellt, dass die Konstanz von U_1 (ii), das Anwachsen von U_1' (iii), das Erreichen von C_I (iv) und das Verschwinden von C_{II} (v) erklärt und quantifiziert. Es basiert auf dem „Band“-Modell der frischen OLED (s. **Abbildung 2-12**, S. 39). Insbesondere wird die dort beschriebene Ohmzität der Kathode benutzt, um auch hier die Einsatz-Spannung der EL U_{EL} zu interpretieren als die Spannung, bei der die kathodische Seite der ETL Feld-frei wird (vgl. **Abbildung 2-12e**). Diese Charakterisierung der Spannung U_{EL} wird sich auch im Alterungs-Modell bewähren, da das experimentell beobachtete Anwachsen dieser EL-Einsatz-Spannung quantitativ beschrieben wird.

In **Abbildung 2-28** ist der universelle Fit der Alterung der gewöhnlichen EIA im Spannungs-Bereich bis zum Einsatz der Elektronen-Injektion dargestellt. Wie bereits gezeigt wurde, ist die EIA proportional zu der Gesamt-Menge der (beweglichen) Löcher Q_{ges} in der HTL und kann entsprechend skaliert werden.

Es gilt für kleine Spannungen $U < U_1$: $Q_{ges}(U) = C_0 \cdot (U - U_1)$, d.h. die gesamte Ladung sitzt an der PEDT/PSS|TDAPB-Grenzfläche. Ladung an diesem Ort soll im Folgenden mit $Q_0(U)$ bezeichnet werden (vgl. **Abbildung 2-29a**).

Für große Spannungen $U > U_1'$ gilt:

$$Q_{ges}(U) = C_I \cdot (U - U_1') + Q_{ges}(U_1') = C_I \cdot (U - U_1') + \frac{(C_I + C_0)}{2} \cdot (U_1' - U_1), \quad (Gl. 1)$$

hier fließt also jedes in die HTL injizierte Loch bis an die TDAPB|Alq₃-Grenzfläche. Analog der differentiellen Kapazität C_I soll diese Ladung im Folgenden mit $Q_I(U)$ bezeichnet werden. Im Übergangs-Bereich $U = U_1 \dots U_1'$ wird der Einfachheit halber ein lineares Anwachsen der Kapazität von C_0 bei U_1 auf C_I bei U_1' angesetzt. Betrachtet man die differentielle EIA der Zustände C und D in **Abbildung 2-26**, scheint dieser Ansatz gerechtfertigt. Aus der Linearität des Anwachsens der Kapazität folgt eine quadratische Beziehung für die Anzahl der Löcher für $U = U_1 \dots U_1'$:

$$Q_{ges}(U) = C_0 \cdot (U - U_1) + \frac{(C_I - C_0)}{2} \cdot \frac{(U - U_1)^2}{(U_1' - U_1)}. \quad (Gl. 2)$$

Es stellt sich die Frage, wo die Löcher sitzen, die in diesem Spannungs-Bereich $U = U_1 \dots U_1'$ erzeugt werden. Rechnerisch möglich wäre eine kontinuierlich von $x = 0$ bis $x = d_{HTL}$ zunehmende Eindringtiefe. Physikalisch macht das keinen Sinn, vor allem wegen der Tatsache, dass solche bei x gefangenen Löcher von keiner Spannung in Vorwärtsrichtung befreit werden, jedoch ungehindert zurück laufen, sobald das Feld wieder erniedrigt wird. Es liegt nahe, eine Aufteilung der Löcher auf die Anode und die HTL|ETL-Grenzfläche zu postulieren. Tatsächlich gibt es rechnerisch genau eine solche Verteilung der Löcher $Q_{ges}(U) = Q_0(U) + Q_I(U)$, die auch der Bedingung genügt, dass sich die Spannung $(U - U_1)$, die über die beiden Schichten der HTL und der ETL abfällt, als Superposition der Kondensator-Spannungen $U(C_0)$ und $U(C_I)$ beschreiben lässt.

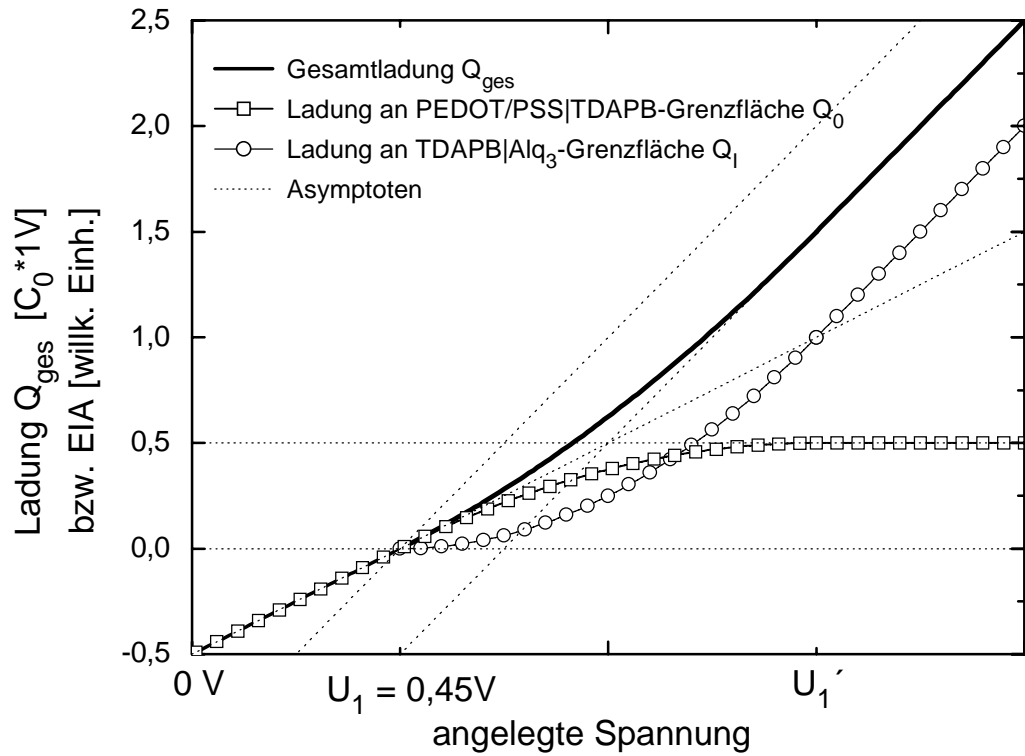


Abbildung 2-28: Fit-Funktion der gewöhnlichen EIA, basierend auf der experimentellen Beobachtung, dass sich mit fortschreitender Alterung ein Spannungs-Bereich ($U_1' - U_1$) bildet und anwächst, innerhalb dessen der Anstieg von der differentiellen Kapazität C_0 auf $C_1 = 2,2 \cdot C_0$ kontinuierlich erfolgt.

Aus $Q_{\text{ges}}(U) = Q_0(U) + Q_1(U)$ und $(U - U_1) = \frac{Q_0}{C_0} + \frac{Q_1}{C_1}$ folgt für $U = U_1 \dots U_1'$:

$$Q_1(U) = \frac{C_1}{2} \cdot \frac{(U - U_1)^2}{(U_1' - U_1)} \quad \text{und} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$Q_0(U) = C_0 \cdot (U - U_1) - \frac{C_0}{2} \cdot \frac{(U - U_1)^2}{(U_1' - U_1)}. \quad (\text{Gl. 4})$$

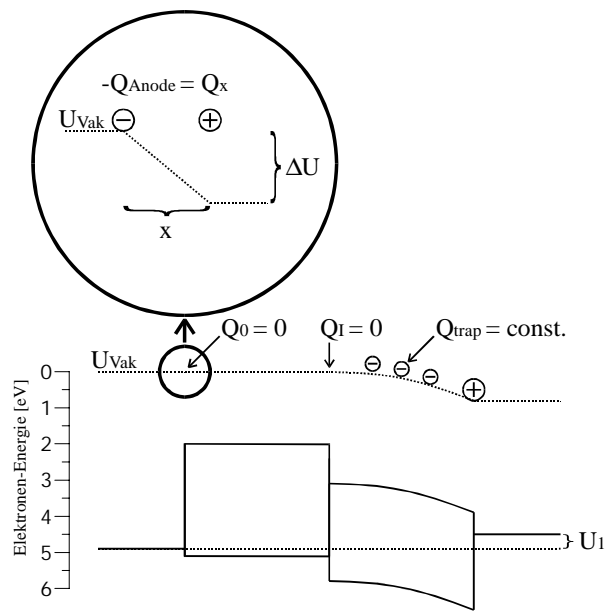
Diese beiden Funktionen sind ebenfalls in **Abbildung 2-28** dargestellt.

Doch was bedeutet die errechnete positive Ladung an der Anode $Q_0(U)$, die auf einen Wert $Q_0(U_1') = (C_0/2) \cdot (U_1' - U_1)$ anwächst und für Spannungen $U > U_1'$ konstant bleibt?

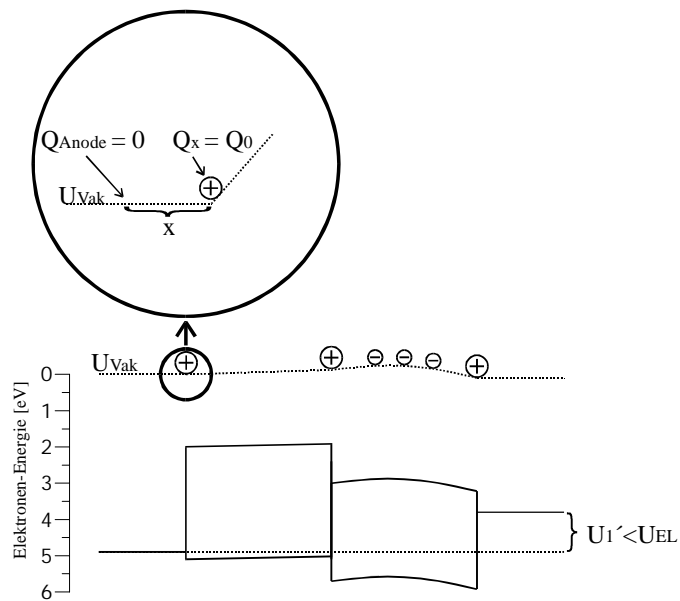
Zur Veranschaulichung sind in **Abbildung 2-29** die „Band“-Modelle der gealterten OLED für $U = U_1$, $U = U_1'$ und $U = U_{\text{EL}}$ dargestellt, wie sie aus den folgenden Überlegungen hergeleitet worden sind.

Eine *positive* Überschuss-Ladung an der Anode im Durchlass-Fall steht im Widerspruch zu ihrer Ohmzität, denn eine für die Löcher-Injektion ohmsche Anode kann nur negative Überschuss-Ladung tragen (Sperr-Fall) oder neutral sein (Quasi-Feld-Freiheit

a)



b)



c)

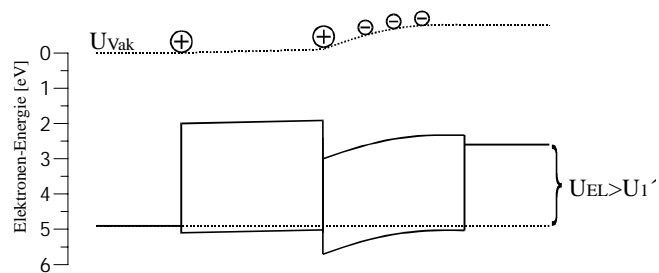


Abbildung 2-29: „Band“-Modell der gealterten OLED.

im Durchlass-Fall). Da aber bis zu der Spannung U_1' TBAPB⁺-Kationen an der Anode erzeugt werden (Q_0 in **Abbildung 2-28** wächst an), muss bis dahin eine *negative* Überschuss-Ladung an der Anode vorliegen, die bei U_1' von diesen Kationen neutralisiert wird. Das heißt umgekehrt, dass bei der niedrigeren Spannung U_1 eine negative Überschuss-Ladung der Menge $Q_0(U_1')$ an der Anode vorhanden ist.

Bei der Spannung U_1 ist die Anode also negativ(!) geladen und gleichzeitig dringen die ersten Löcher(!) bis zur HTL|ETL-Grenzfläche vor und bauen dort die Ladung $Q_I(U)$ auf. Um diesen Widerspruch zu lösen, soll der Prozess der Löcher-Ansammlung $Q_I(U)$ in seinen beiden Teil-Prozessen Injektion und Transport separat betrachtet werden.

Analog der Diskussion für die frische OLED setzt der Transport der Löcher ein, sobald die HTL im Volumen Feld-frei ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss das Sperr-Feld der negativen Ladung $Q_0(U_1)$ auf der Anode in einem Abstand $x \ll d_{HTL}$ von einer gleich großen positiven Ladung Q_x kompensiert sein. Diese Ladung hat also unabhängig von der aufgeprägten Spannung die konstante(!) Größe $Q_x = Q_0(U_1')$. Somit ist der Transport der Löcher ermöglicht, doch für die Injektion ergeben sich nun schwerwiegende Konsequenzen. In **Abbildung 2-2a** ist im „Band“-Modell dargestellt, dass die positive Ladung Q_x zum Einen eine Potential-Verschiebung

$$\Delta U = \frac{Q_x}{C_x} = \frac{Q_x \cdot x}{\epsilon_0 \epsilon_{HTL} \cdot A}$$

bewirkt, die jedoch wegen $x \ll d_{HTL}$ vernachlässigbar klein ist,

$$\text{zum Anderen herrscht aber ein beträchtliches Sperr-Feld } E = \frac{\Delta U}{x} = \frac{Q_x}{\epsilon_0 \epsilon_{HTL} \cdot A},$$

dessen Größe unabhängig vom Sitz x der positiven Ladung Q_x ist. Folglich ist im „Band“-Modell eine Löcher-Injektion nicht zu erklären, da eine negativ geladene Anode niemals positive Ladungs-Träger gegen ihr eigenes Sperr-Feld emittieren kann.

Wenn das „Band“-Modell versagt, muss die geringe, molekulare Ausdehnung der Ladungen eine entscheidende Rolle spielen. In der Tat sind die coulombschen Wechselwirkungen in den extrem dünnen OLEDs nur dann sinnvoll als „Teilchen im Feld“ zu beschreiben, wenn die Ladungen, die das Feld verursachen, genügend weit von dem zu beschreibenden Teilchen entfernt sind oder als ausgedehnte Zustände im Metall vorliegen. Nur dann kann überhaupt von einem mittleren coulombschen Feld die Rede sein und nur dann ist auch eine makroskopische, eindimensionale Beschreibung der OLED wie im „Band“-Modell sinnvoll.

Bei der hier vorliegenden Löcher-Injektion ist jedoch keine der beiden Bedingungen erfüllt. Die zu beschreibenden Löcher werden nicht aus einer Metall-Elektrode injiziert, sondern aus einem Polymer. Und die negativen Überschuss-Ladungen und deren Gegenladungen, die gemeinsam das Sperr-Feld erzeugen, sitzen jeweils weiter von einander entfernt als die Zone des Sperr-Feldes dick ist, wie folgende Abschätzung zeigt: Bei fortgeschrittener Alterung (Zustand C und D in **Abbildung 2-26** und **Abbildung 2-27**) beträgt das Spannungs-Intervall ($U_1' - U_1$) etwa 4V. Hieraus errechnet sich eine negative Ladung der Anode von $Q_0(U_1' - U_1) = (C_0/2) \cdot 4V = 15nC$. Das

entspricht einer Flächen-Ladungs-Dichte $\sigma_0 = 3,3 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2} \cdot e$ bzw. einem großen mittleren Ladungsabstand von 17nm. Ihr gegenüber sitzt in sehr kleinem Abstand x die gleich große, positive Ladung Q_x . Die genaue Größe von x wird von dem Modell nicht festgelegt, solange $x \ll d_{\text{HTL}}$ erfüllt ist und damit die Potential-Verschiebung

$$\Delta U = \frac{Q_x \cdot x}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{HTL}} \cdot A} \text{ vernachlässigbar gering bleibt}^*.$$
 Da x beliebig klein angesetzt werden

darf, ergibt sich ein sehr inhomogenes Bild der Ladungs- und Feld-Verhältnisse an der Anode, so dass es energetisch günstige Zustände geben muss, die sowohl positiv geladen werden können als auch lokal kein Sperr-Feld aufweisen. Über diese Zustände findet die Löcher-Injektion statt. Im Unterschied zu der ohmschen Injektion der frischen OLED kann diese lokal begrenzte Injektion jedoch keinen Raumladungs-begrenzten Strom unterhalten, da hierzu kein unerschöpfliches Reservoir an Ladungsträgern zur Verfügung steht.

In **Abbildung 2-29c** ist das „Band“-Modell für die Einsatz-Spannung der EL U_{EL} dargestellt (vgl. **Abbildung 2-12e**, S. 39). Aus der Bedingung, dass die kathodische Seite der ETL bei U_{EL} Feld-frei wird und somit $Q_0 + Q_1 = Q_{\text{trap}} = 24,8 \text{nC}$ gelten muss (s. Kap. „Eingebautes Potential“, S. 40), lässt sich die Alterungs-bedingte Verschiebung von U_{EL} in Abhängigkeit der Breite des Übergangs-Bereiches ($U_1' - U_1$) berechnen:

i) Bei einsetzender Alterung gilt noch $U_{\text{EL}} \geq U_1'$, also nach Gl. 1:

$$Q_{\text{ges}}(U_{\text{EL}}) = C_I \cdot (U_{\text{EL}} - U_1') + \frac{(C_0 + C_I)}{2} \cdot (U_1' - U_1) = Q_{\text{trap}} \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\Leftrightarrow U_{\text{EL}} = \frac{Q_{\text{trap}}}{C_I} + U_1 + \left[1 - \frac{(C_0 + C_I)}{2 \cdot C_I} \right] \cdot (U_1' - U_1) = 1,95 \text{V} + 0,27 \cdot (U_1' - U_1). \quad (\text{Gl. 6})$$

hieraus folgt, dass U_{EL} langsamer anwächst als U_1' , so dass die Bedingung $U_{\text{EL}} \geq U_1'$ nur bis zur Gleichheit $U_{\text{EL}} = U_1'$ bei $U = 2,5 \text{V}$ gilt.

ii) für $U_{\text{EL}} \leq U_1'$ gilt nach Gl. 2:

$$Q_{\text{ges}}(U) = C_0 \cdot (U_{\text{EL}} - U_1) + \frac{(C_I - C_0)}{2} \cdot \frac{(U_{\text{EL}} - U_1)^2}{(U_1' - U_1)} = Q_{\text{trap}} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$\Leftrightarrow U_{\text{EL}} = \frac{-C_0}{(C_I - C_0)} \cdot (U_1' - U_1) + \sqrt{\left(\frac{C_0}{(C_I - C_0)} \cdot (U_1' - U_1) \right)^2 + \frac{2 \cdot Q_{\text{trap}} \cdot (U_1' - U_1)}{(C_I - C_0)}}. \quad (\text{Gl. 8})$$

Damit sind alle Gleichungen aufgestellt, um das Modell mit dem Experiment vergleichen zu können. Hierbei wird die zunehmende Alterung allein durch das Anwachsen der Spannung U_1' widerspiegelt, d.h. aus der Wahl des einzigen Fit-Parameters U_1' errechnen sich sowohl die Ladung Q_x als auch die Einsatz-Spannung der EL U_{EL} .

Da die differentielle EIA mit einem relativ großen Spannungs-Hub von 2,0V arbeitet, müssen die theoretischen Kapazitäts-Spannungs-Charakteristika des Modells

* Für $Q_0(4,45 \text{V}) = 15 \text{nF}$ errechnet sich $\Delta U = 12 \text{mV}/(x/\text{nm})$.

entsprechend umgerechnet werden, um das tatsächlich zu erwartende experimentelle Ergebnis zu erhalten. So werden in **Abbildung 2-30** sowohl die Modell-Werte der differentiellen Kapazität als auch deren Umrechnung auf das Experiment mit 2,0V-Spannungs-Hub und die entsprechenden experimentellen Werte der differentiellen EIA in den vier Alterungs-Schritten dargestellt: In **Abbildung 2-30a** wird die differentielle EIA der OLED im frischesten Zustand A verglichen mit der Theorie für $(U_1' - U_1) = 0V$, also noch ohne Alterungs-Erscheinungen. In **Abbildung 2-30b,c** ist der Zustand B angepasst mit $(U_1' - U_1) = 1,0V$ bzw. $(U_1' - U_1) = 2,05V$. Letztere Spannung kennzeichnet den Fall $U_{EL} = U_1'$, bei dem C_I gerade nicht mehr auftritt. In **Abbildung 2-30d** ist die Alterung bereits so weit vorangeschritten, dass der beste Fit für die Zustände C und D mit $(U_1' - U_1) = 4,0V$ erreicht wird, wobei jedoch zusätzlich berücksichtigt wird, dass die Kapazität C_{II} verschwindet, da sie ursächlich mit dem EL-Einsatz verknüpft ist, der nun aber weit unterhalb U_1' liegt. Daher wurde für Spannungen oberhalb U_1' die konstante Kapazität C_I angenommen. In **Abbildung 2-27** werden die selben theoretischen Werte mit der gewöhnlichen EIA der selben Zustände A-D verglichen. Zusätzlich sind auch die theoretischen EL-Einsatz-Spannungen eingetragen. Die Übereinstimmungen aus der differentiellen Absorption bestätigen sich, wobei Zustand B hier eine deutlichere Übereinstimmung mit $(U_1' - U_1) = 2,05V$ zeigt. Somit ist die Stärke der gefangenen, positiven Ladung Q_x bei x angewachsen von 0 (Zustand A) über $1,7 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (Zustand B) nach $3,3 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (Zustand C und D). Es fällt auf, dass diese Zunahme von Q_x im Wesentlichen nach den ersten 50 Betriebs-Stunden abgeschlossen ist (Zustand C), wohingegen nach weiteren 50 Stunden kaum noch eine Veränderung auftritt (Zustand D). Dieses Sättigungs-Verhalten ist ein interessanter Aspekt bei der Diskussion nach dem Ursprung und der Dichte-Verteilung dieser positiven Ladung. Dennoch ist die Frage nach der Natur dieser Kationen nicht eindeutig zu klären, auch weil sie keinen Beitrag zur EIA liefern, denn sie behalten ja unabhängig von der anliegenden Spannung ihre Ladung und sind so mit der EIA, die immer eine Differenz-Messung ist, nicht detektierbar.

Die angenommene Dichte von einigen 10^{11}cm^{-2} stellt nur eine sehr grobe Abschätzung dar, die aus der Feld-Freiheit an der Anode im „Band“-Schema bei $U = U_1'$ hergeleitet ist (**Abbildung 2-29b**). Da die Anisotropie des Sperr-Feldes für die Löcher-Injektion im Spannungs-Bereich $U = U_1 \dots U_1'$ eine entscheidende Rolle spielt, ist es durchaus denkbar, dass eine Verteilung von x mit dem Maximum $x = 0$ vorliegt, woraus eine wesentlich höhere Dichte der Ladung Q_x resultiert, denn der Feld-Beitrag einer positiven Ladung am Ort Δx_i verschwindet für $x \rightarrow 0$. Somit kann das mit Hilfe des Modells gefundene Anwachsen von Q_x während des Alterungs-Prozesses auf zwei alternative Weisen interpretiert werden:

Fall 1): Es entstehen neue Ladungen bei x , Fall 2): Bereits vorhandene positive Ladungen (Kationen oder Protonen) driften im Durchlass-Feld von der Anode weg, d. h. sie verlagern ihren Schwerpunkt von $x = 0$ nach $x > 0$.

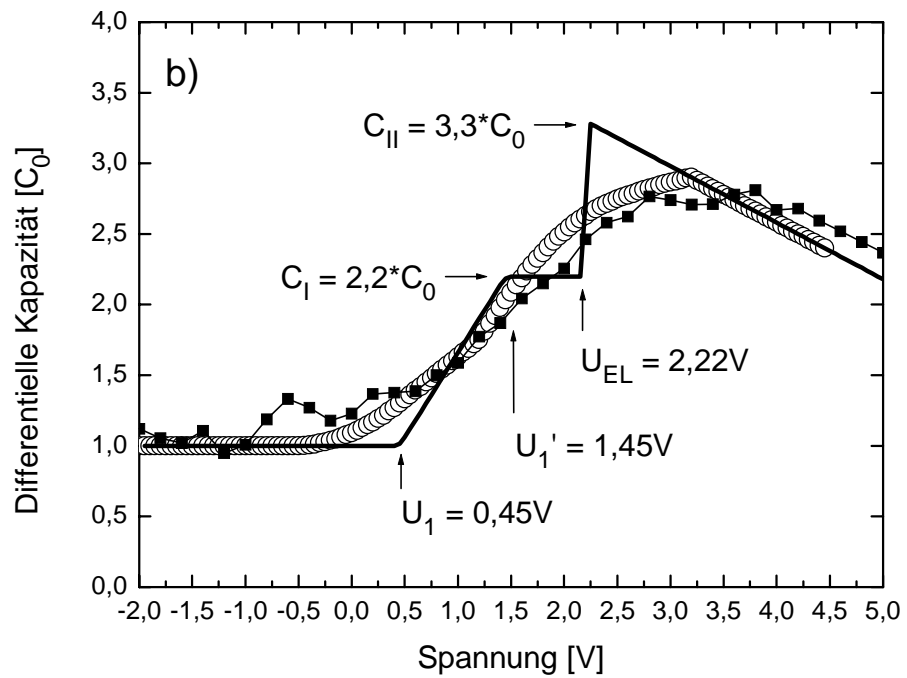
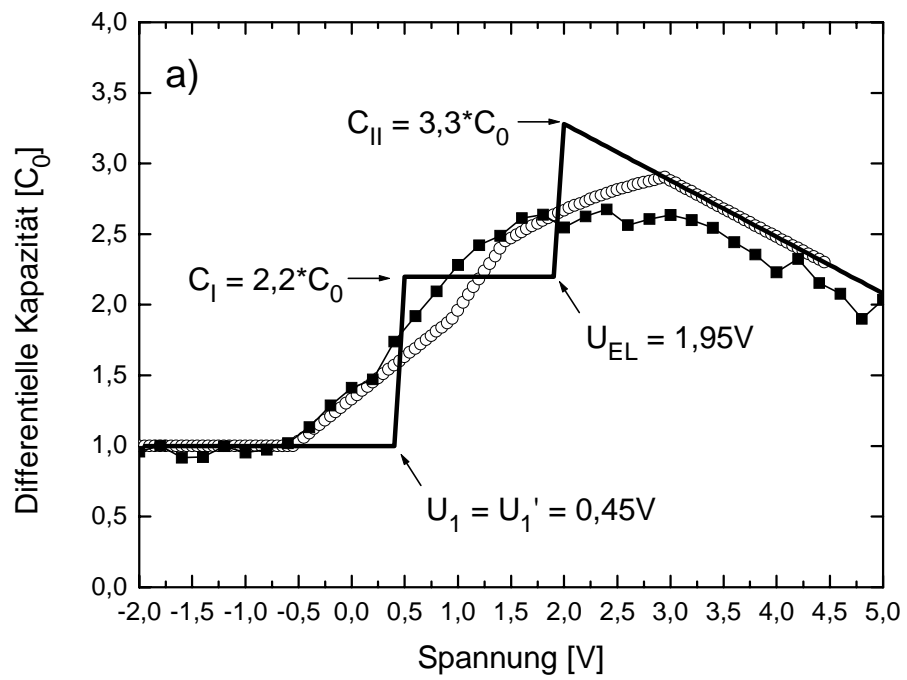
Für den Fall 1) gibt es folgende Argumente:

Wenn permanent positiv geladene Fallen in der Nähe der Anode neu entstehen, nicht aber im Volumen der TDAPB-Schicht, kann dieser chemische Prozess mit der Anwesenheit von TDAPB⁺-Radikal-Kationen ursächlich verknüpft sein, die hier wesentlich dichter vorkommen als im Volumen. Entsprechend sollte dann ein ähnlicher Prozess auch in der TDAPB⁺-Anreicherungs-Schicht an der HTL|ETL-Grenzfläche stattfinden, da auch hier eine sehr große Dichte der Radikal-Kationen vorliegt. Die Anzahl dieser permanent positiv geladenen Zustände an der HTL|ETL-Grenzfläche sollte dann in vergleichbarer Geschwindigkeit anwachsen wie die Ladung Q_x an der Anode. Ihre Wirkung ist aber eine völlig andere. Für alle im „Band“-Modell diskutierten Fälle sind sie ohne Einfluss, weil ihre Ladung von den reichlich vorhandenen Alq₃⁻-Anionen (oder von etwaigen Folge-Produkten) in der angrenzenden Rekombinations-Zone kompensiert wird. Letztendlich entstehen „Dipole“, die sich über mindestens zwei Moleküle erstrecken und deren positiver Pol in der HTL und deren negativer Pol in der Rekombinations-Zone der ETL liegt. Wenn diese wachsende Anzahl an Dipolen einen Teil der EL löschen, nimmt die Quanten-Effizienz irreversibel ab. Dieses Szenario kann also erklären, weshalb im Konstant-Strom-Experiment eine Abnahme der Quanten-Effizienz beobachtet wird, und vor allem weshalb dieser Prozess mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit voranschreitet wie die Widerstands-Zunahme der OLED.

Für den Fall 2) spricht die dann mögliche Reversibilität dieses Alterungs-Aspektes:

Eine Drift bereits vorhandener positiver Ladung muss durch eine Feld-Umkehr rückgängig gemacht werden können. Hierbei braucht kein messbarer Strom zu fließen, da diese Ladungen mit einer Dichte von $\sigma_x = 3,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und mit einer sehr geringen Drift-Geschwindigkeit von etwa 1nm/100h nur zu einem Strom im Femto-Ampere-Bereich führen.

In der Literatur wird ein reversibles Alterungs-Verhalten z.B. an OLEDs der Schichten-Folge (ITO|PVK|Alq₃|Mg:Ag)⁹¹ und (ITO|TPD|Alq₃|Mg:Ag)⁹² gefunden. Die Quanten-Ausbeute bleibt während der einsetzenden Degradation zunächst unverändert, d.h. im Konstant-Strom-Experiment steigt nur die benötigte Spannung an, wohingegen die EL nicht abfällt. Die Autoren können dieses Verhalten nur qualitativ mit Ionen-Drift von Verunreinigungen im Volumen der HTL und ETL erklären, was unbefriedigend bleiben muss, da konsequenterweise nur jeweils der Ionen-Typ, der dem Minoritäts-Ladungsträger entspricht, als driftende Verunreinigung das innere Feld vermindern kann. Dieses scheint aber wenig plausibel, da die Majoritäts-Ladungsträger deren Feld abschirmen müssten. Dagegen ist dieses Verhalten im vorliegenden Modell zwanglos erklärt, wenn das Anwachsen von Q_x während der Alterung von einer („Majoritäts“-) Kationen-Drift unmittelbar an der Anode herrührt.



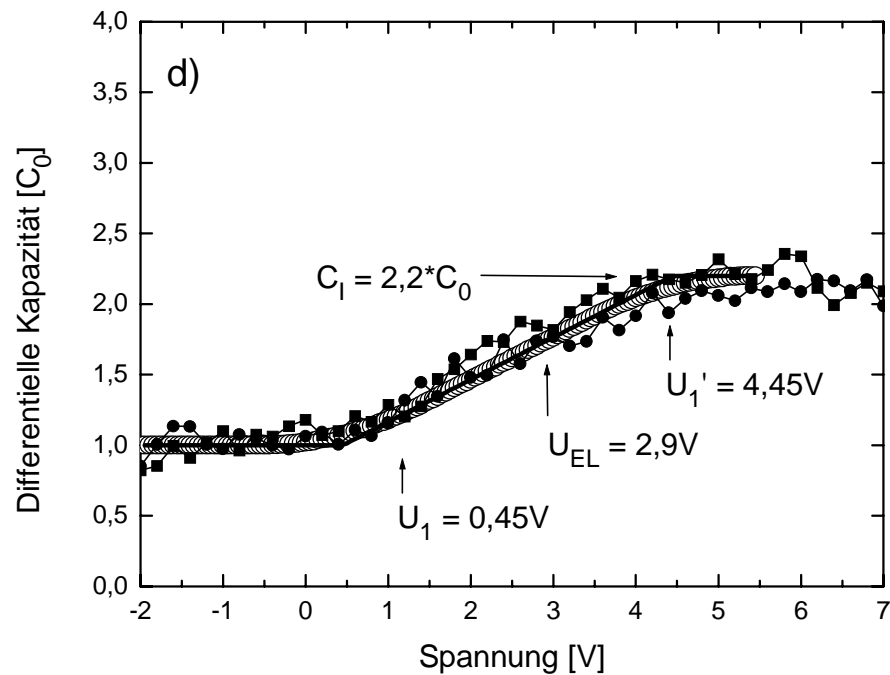
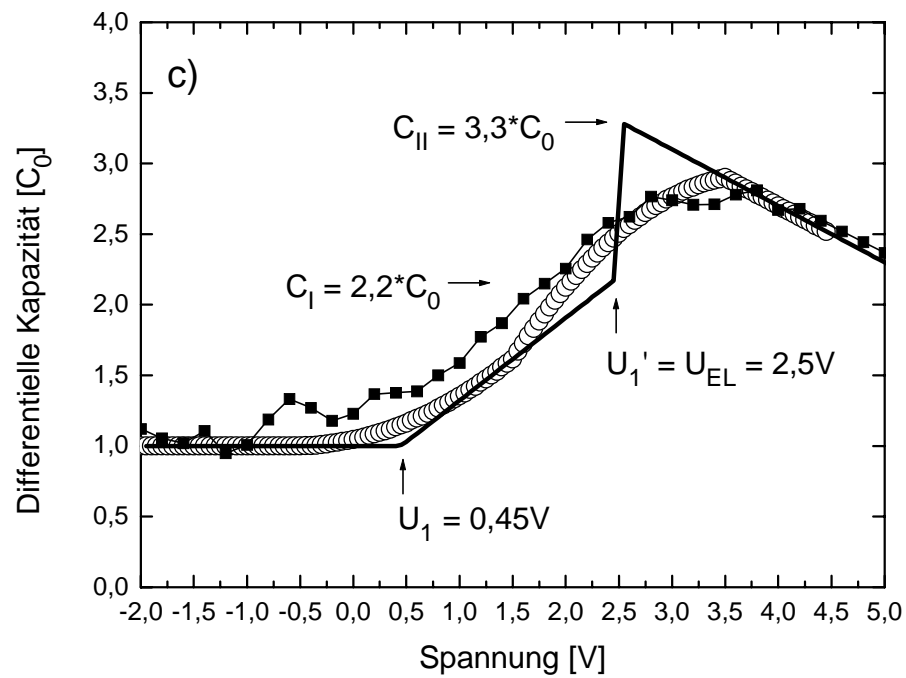


Abbildung 2-30: Vergleich zwischen den experimentellen Graphen der differentiellen EIA (ausgefüllte, verbundene Kästchen), und der aus der Theorie erwarteten Kurven für verschiedene Spannungen U_1' (leere Kreise). Letztere sind gebildet aus der theoretischen differentiellen Kapazität (Linie), über die das Experiment mit 2V-Spannungs-Hub simuliert worden ist.

Schließlich spricht auch das beobachtete Sättigungs-Verhalten der Zunahme der Ladung Q_x für eine Drift bereits vorhandener positiver Ladungen, da diese nach einer gewissen Wegstrecke in sterisch und energetisch günstigen Orten im TDAPB-Film gefangen werden können.

2.6 Resultate für die OLED-Optimierung

2.6.1 Anoden-Material

Der Einsatz der Loch-injizierenden PEDT/PSS-Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat erfüllt ohne Einschränkung seinen Zweck, zum einen das ITO vor einer Zersetzung zu schützen und zum anderen die Ohmzität für die Löcher-Injektion zu gewährleisten. Darüber hinaus zeigt die Analyse der Alterungs-Erscheinungen, dass diese Ohmzität noch erhalten ist, selbst wenn an anderer Stelle in der OLED schon deutliche Schäden, insbesondere eine Abnahme der Quanten-Effizienz, auftreten. Der Widerstand der PEDT/PSS-Schicht ist selbst bei fortgeschrittener Alterung der OLED vernachlässigbar klein gegenüber dem Widerstand des ITO. Letzterer bleibt bei $R_{ITO} \approx 60\Omega$ ebenfalls konstant, so dass sich dieses Material als PEDT/PSS-Substrat bewährt hat. Sollten jedoch EL-Ansprechzeiten im Sub-Mikrosekunden-Bereich für großflächige OLEDs gefordert werden, kann der ITO-Widerstand die elektrische Ansprechzeit $\tau = R_{ITO} \cdot C_{OLED}$ zu groß werden lassen. Die Stabilität des Systems ITO|PEDT/PSS ist insofern erstaunlich, als dass die PEDT/PSS-Schicht im gewöhnlichen Aufschleuder-Verfahren aufgebracht wird.

2.6.2 Kathoden-Material

Die hervorragende Eignung des Magnesiums als Kathoden-Material in Zweischicht-OLEDs mit Alq_3 -Emitter-Schicht kann mit den vorliegenden Ergebnissen unmittelbar begründet werden. Es wurde bereits erläutert, dass aufgrund der negativ geladenen Fallen im Alq_3 die EL prinzipiell noch nicht einsetzen kann, wenn nur die eingebaute Spannung U_{BI} angelegt wird (**Abbildung 2-12d**, S. 39), denn in diesem Fall herrscht an der Kathode immer noch ein Sperr-Feld. Erst ab angelegten Spannungen oberhalb $U_{EL} = U_{BI} + U_{trap}$ ist die OLED in allen Abschnitten in Durchlass-Richtung geschaltet (**Abbildung 2-12e**). Für die Wahl des Kathoden-Materials offenbart sich nun folgendes Dilemma: Einerseits soll die EL-Einsatz-Spannung U_{EL} möglichst niedrig sein. Da U_{trap} aus Fallenzuständen im Volumen des Alq_3 resultiert, ist es vom Kathoden-Metall unabhängig und so bleibt nur die Möglichkeit, die eingebaute Spannung U_{BI} niedrig zu halten, indem man relativ *edle* Metalle benutzt (vgl. **Abbildung 2-12d**,). Aber dann wird auch die Injektions-Barriere für die Elektronen zu groß und es wird aus diesem Grund kein Strom fließen. Also muss man andererseits diese Injektions-Barriere für die Elektronen möglichst niedrig halten, indem man relativ *unedle* Metalle benutzt. Nun

aber wächst auch die eingebaute Spannung U_{BI} und mit ihr die EL-Einsatz-Spannung U_{EL} . Das Magnesium mit seiner Austritts-Arbeit von $\Phi_A = 3,66\text{eV}$ kann dieses Dilemma in idealer Weise lösen, denn es ermöglicht den größtmöglichen, nämlich einen Raumladungs-begrenzten, Elektronen-Strom bei der kleinstmöglichen EL-Einsatz-Spannung $U_{EL} = 1,95\text{V}$. Diese niedrige EL-Einsatz-Spannung für die gelblich grüne Alq_3 -Emission ist empirisch noch nie unterboten worden, schließlich liegt die entsprechende Energie $\Phi_{EL} = 1,95\text{eV}$ bereits $0,43\text{eV}$ unterhalb(!) der Photonen-Energie $E_{hv} = 2,38\text{eV}$ des EL-Maximums.

2.6.3 Lochleiter-Material

Mit Hilfe der EIA konnte ein Aspekt der Alterungs-Erscheinungen aufgedeckt werden, der einen reversiblen Anstieg der Betriebs-Spannung verursacht. Ohne die Quanten-Effizienz zu beeinflussen, treten chemische oder sterische Veränderungen im Grenz-Bereich zum Aufschleuder-Substrat auf. Inwieweit molekulare Oberflächen-Verunreinigungen hierbei eine Rolle spielen, ist fraglich. Sicherlich begünstigt die hohe Dichte der Radikal-Kationen in Anoden-Nähe unerwünschte chemische Reaktionen. Doch zum Zwecke einer Feld-Erhöhung in der ETL ist ein SCL-Strom in der HTL mit entsprechender Kationen-Dichte-Verteilung unumgänglich. Daher kann dieser Aspekt der Alterung nicht allein mit den Material-Eigenschaften des TDAPB begründet werden, sondern er folgt unmittelbar aus dem Prinzip der Feld-Umverteilung in der Zwei-Schicht-OLED. So scheint das TDAPB zumindest im Volumen sehr stabil zu sein, da weder im frischen noch im gealterten Zustand geladene Fallenzustände beobachtet werden konnten.

2.6.4 Emitter-Material

Das weit verbreitete Alq_3 zeigt eine permanent geladenen Fallen-Dichte, die der Morphologie des aufgedampften Films zugeschrieben wird. Die Alterungs-Experimente zeigen, dass diese Dichte stabil ist. Aus der EIA wird deutlich, dass Alq_3^- -Radikal-Anionen keineswegs so stabil sein müssen wie die TDAPB^+ -Radikal-Kationen, denn sie bilden keine Anreicherungs-Schicht in der Rekombinations-Zone, sondern ihre Ladungen rekombinieren mit einer dem gewöhnlichen Sprung vergleichbaren Zeitkonstanten. So liegen sie im Mittel nur wesentlich kürzere Zeit im Radikal-anionischen Zustand vor als die TDAPB-Moleküle im Radikal-kationischen Zustand. Da aus der EIA hervorgeht, dass auch bei fortgeschrittener Alterung der Großteil der äußeren Spannung über die Alq_3 -Schicht abfällt, sind die Haupt-Ursachen für die nicht reversiblen Alterungs-Erscheinungen in dieser Schicht zu suchen. So spricht der Verlust der Ohmzität des $\text{Alq}_3|\text{Mg:Ag}(10:1)$ -Kontaktes für chemische Veränderungen an der kathodischen Seite der Alq_3 -Schicht und die abnehmende Quanten-Effizienz auf Veränderungen in der Rekombinations-Zone, also an der anodischen Seite der Schicht. Die zunehmende EL-Ankling-Zeit ist ein Indiz für die Abnahme der Elektronen-

Beweglichkeit, d.h. auch im Volumen sind Verschlechterungen der Transport-Eigenschaften aufgetreten. Letzteres ist der einzige Hinweis auf eine Alterung aufgrund von Alq_3^+ -Kationen, wie sie von Popovic et al. als wesentlich beschrieben wird^{93;94}. Ansonsten gibt es keine Anzeichen für die Existenz dieser Minoritäts-Ladungsträger in der ETL.

3 Zusammenfassung

Die elektrisch induzierte Absorption ist eine aussagekräftige Methode, um den Sitz von geladenen Lochleiter-Molekülen und die innere Feld-Verteilung in einer Zweischicht-OLED des Aufbaus ITO|PEDT/PSS|TDAPB|Alq₃|Mg:Ag(10:1) zu verfolgen. Im Hinblick auf die Untersuchung der inneren Felder ist die EIA anderen Methoden überlegen, denn Elektro-Absorptions-Messungen können lediglich das *mittlere* Feld einer Schicht liefern, und die Methode des direkten Vermessens der inneren Felder mit Hilfe einer dünnen Gold-Test-Elektrode ist nur in etwa 10fach verdickten OLEDs möglich⁹⁵. Bei der EIA dagegen ist es nicht notwendig, den Effizienz-optimierten Aufbau der OLED zu verändern.

Die etablierte Methode der Impedanz-Spektroskopie ist ebenfalls in der Lage, eine Kapazitäts-Erhöhung von Zwei-Schicht-OLEDs oberhalb einer kleinen, positiven Spannung U_1 festzustellen. Mittelbar ist auch die Interpretation möglich, dass bei der Spannung U_1 Löcher beginnen, in die OLED einzudringen und sich an der HTL|ETL-Grenzfläche anzusammeln. Bislang blieb jedoch unklar, weshalb diese Spannung U_1 wesentlich kleiner ist als die aus der Differenz der Austritts-Arbeiten der Elektroden-Materialien errechnete eingebaute Spannung $U_{BI} := (\Phi_{A, Kathode} - \Phi_{A, Anode}) \cdot e^{-1}$.

Hier kann nun erstmals in einem „Band“-Modell der Zusammenhang dieser Spannung U_1 mit der eingebauten Spannung U_{BI} und der Einsatz-Spannung der EL U_{EL} aufgedeckt werden: Die Differenz zwischen der Spannung $U_1 = 0,43V$ und der EL-Einsatz-Spannung $U_{EL} = 1,94V$ spiegelt eine „Band“-Verbiegung in der ETL wider, die von einer konstanten Dichte $n_{trap} = 9 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ permanent negativ geladener Zustände im Alq₃ resultiert. Mit Hilfe dieser Modell-Vorstellung wird das eingebaute Potential zu $\Delta\Phi = 1,2V$ berechnet, was in Übereinstimmung mit der Differenz der Austrittsarbeiten des PEDT/PSS und des Mg:Ag(10:1) ist. Es werden also keinerlei Dipol-Schichten oder weitere Ladungs-Ansammlungen gebildet, die das eingebaute Potential weiter verschieben könnten. Das innere Feld, das von der Ladungs-Dichte n_{trap} aufgebaut wird, manifestiert sich auch in der Existenz einer maximalen EL-Anklingzeit, die für sehr kleine Spannungen $U = (U_{EL} + \Delta U)$ konstant bleibt.

Die EIA in Kombination mit der Aufzeichnung des Entlade-Stroms der OLED ist darüber hinaus in der Lage, die Ohmzität der Löcher-Injektion chemisch zu begründen, denn es kann gezeigt werden, dass die PEDT/PSS-Oberfläche einen Teil der angrenzenden TDAPB-Moleküle oxidiert, so dass sich eine Quasi-Anode aus TDAPB⁺-Radikal-Kationen ausbildet, die eine ohmsche Löcher-Injektion gewährleistet. Die PEDT/PSS-Zwischenschicht auf dem ITO-Substrat ist dabei als „Verlängerung des ITO“ anzusehen, da sie weder den AC-Widerstand noch die Laufzeit der Ladungen messbar erhöht.

Während der Lochleiter TDAPB eine kaum Feld-abhängige Beweglichkeit von $\mu_h = 5 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-5} cm^2/Vs$ besitzt, zeigt die Elektronen-Beweglichkeit des Alq₃ eine ausgeprägte Feld-Abhängigkeit, die bei sehr kleinen Feld-Stärken von $E = 10^5 Vcm^{-1}$

lediglich bei $\mu_e = 4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$ liegt. Bei großen Spannungen dagegen wird die EL-Anklingzeit von dem Aufbau der Löcher-Ansammlung an der HTL|ETL-Grenzfläche dominiert, so dass hier die Elektronen-Beweglichkeit nur abgeschätzt werden kann als $\mu_e(\text{Alq}_3) \geq \mu_h(\text{TDAPB}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Die sehr geringe Beweglichkeit der Alq_3 -Elektronen bei der Einsatz-Spannung der EL ermöglicht eine ohmsche Injektion aus der Mg:Ag(10:1)-Kathode. Auch der extrem steile Anstieg der EL wird mit der Ohmzität der Kathode in Zusammenhang gebracht. Hinweise auf bewegliche, negative Ladungen im Volumen der Alq_3 -Schicht, die ebenfalls als Beweis für eine ohmsche Injektion herangezogen werden können, sind die gefundene hohe differentielle Kapazität $C_{II} = 3,4 \cdot C_0$ und die Vorspannungs-Abhängigkeit des EL-Ankling-Verhaltens. Desweiteren werden hohe Stromdichten erreicht, die vergleichbar sind mit denen, die in der Literatur für ohmsche Elektronen-Injektion durch eine Metall-Isolator-Kathode beschrieben werden.

Bezüglich des Rekombinations-Mechanismus der Ladungsträger folgt aus der EIA, dass *keine* Ansammlung von Elektronen in der Rekombinations-Zone vorliegt, d.h. jedes an der Grenzfläche HTL|ETL ankommende Elektron wird instantan von einem „wartenden“ Loch aus der HTL vernichtet.

Die begleitende EIA-Messung während der Alterung der OLED im Normal-Betrieb isoliert einen Aspekt, der zur Verschiebung der EL-Intensitäts-Charakteristik zu höheren Spannungen führt. In einem einfachen Modell wird sowohl die Veränderung der EIA als auch das Anwachsen der EL-Einsatz-Spannung U_{EL} quantitativ beschrieben. Als Ursache hierfür werden Kationen identifiziert, die entweder in die anodische Seite der HTL hinein driften oder dort gebildet werden. Im Volumen beider Schichten können solche neuen Ladungen ausgeschlossen werden, ebenso wenig entstehen Dipol-Schichten, die in der Lage wären, das Vakuum-Niveau signifikant zu verändern. Die Abnahme der Quanten-Effizienz der OLED wird von diesem Aspekt nicht beeinflusst, die Ähnlichkeit ihres Zeit-Verhaltens mit der beschriebenen Abnahme der Leistungseffizienz legt aber einen Zusammenhang mit einer chemischen Reaktion der TDAPB^+ -Radikal-Kationen nahe. Aufgrund ihrer Verteilung mit den Maxima an den HTL-Grenz-Flächen ist es plausibel, dass sie sowohl in Anoden-Nähe die o.g. positive Ladung erzeugen, als auch an der Grenz-Fläche zur Rekombinations-Zone zu Produkten reagieren, die die strahlende Rekombination stören und somit die Quanten-Effizienz erniedrigen. Da diese hohen Dichten von reaktiven Radikal-Ionen unvermeidbar sind, um die in Zweischicht-OLEDs gewünschte Feld-Umverteilung zu erreichen, ist der Schlüssel zu einer weiteren Verlängerung der Lebensdauer einer OLED diesen Typs die Verminderung von potentiellen Reaktions-Partnern der Radikal-Ionen des Majoritäts-Ladungsträgers, insbesondere an den Grenzflächen seiner Schicht. Neben höchster Reinheit der organischen Materialien ist also ebenso dringend eine Reinhaltung der Oberflächen bereits aufgebrachtter Schichten gefordert. Die EIA eignet sich dann in hervorragender Weise, die erreichte Reinheit zu verfolgen.

Dank

- Herrn Prof. Dr. H. Bäßler gilt mein besonderer Dank für sein unermüdliches Schaffen und für das immer sehr persönliche Klima auf unserem Flur. Mit Recht bin ich von vielen Doktoranden um einen „Chef“ beneidet worden, der sich jederzeit und mit großem Interesse für das Gelingen dieser Arbeit eingesetzt hat.
- Herrn Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Herr Dr. V. R. Nikitenko hat in aufopferungsvoller Rechnerei die analytischen Modelle entwickelt, die ein immer detaillierteres Verständnis der OLED ermöglichen und so immer weitere Experimente motivierten.
- Herrn Dr. A. Elschner danke ich für die Bereitstellung der OLEDs, insbesondere auch für die Extra-Anfertigungen und für den z. T. persönlichen „Liefersdienst“, sowie für die freundliche und produktive Atmosphäre bei den gegenseitigen Besuchen.
- Herrn A. Ochs und dem Team des WZMW danke ich für die gepflegte Rotation in ihrem Hause.
- Herrn W. Kröschel und Kollegen danke ich für die prompte Hilfe bei makroskopischen Elektronen-Defekten.
- Den Damen und dem Herren vom Sekretariat danke ich für die zuverlässige Erledigung undurchschaubaren Papierkrams.
- Frau H. Rothe danke ich für ein stets wohlorganisiertes Labor.
- Michael Redecker danke ich für die klare Einführung in sein Arbeitsgebiet.
- Bernd Schweitzer hatte mich angeworben und mir in unserer kurzen gemeinsamen Zeit gezeigt, wie man Familie und Studium unter einen (Doktor-)Hut bringen kann. Für Ersteres kann ich mich nur bedanken.
- Mit Dirk Hertel ein Zimmer zu teilen, war mir ein besonders lehrreiches Vergnügen. Seine Chemie war bemerkenswert.
- Meinen Dank an mein Patenkind Malte Schweitzer für seine Geduld beim Wickeln auf B5 und die morgendlichen Spazierfahrten durch die Hühner soll er hier lesen können, wenn er lesen kann,
- den größeren Mitmenschen sei mein persönlicher Dank jedoch nicht an dieser Stelle öffentlich gemacht.

Literatur

- ¹ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- ² J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature 34, 539 (1990)
- ³ aktuelle Übersicht z.B. unter <http://www.chipcenter.com/eexpert/dbraun/main.html>
- ⁴ P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, T. X. Zhou, J. Appl. Phys. 87(6), 3080 (2000)
- ⁵ K. Book, H. Bässler, V. R. Nikitenko, A. Elschner, Synth.Met. 111-112, 263 (2000)
- ⁶ K. Book, V. R. Nikitenko, H. Bässler, A. Elschner, Synth.Met. 122, 135 (2001)
- ⁷ K. Book, V. R. Nikitenko, H. Bässler, A. Elschner, J. Appl. Phys. 89(5), 2690 (2001)
- ⁸ L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Adv. Mat. 12, 481 (2000)
- ⁹ S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, M. Angelopoulos, Synth. Met. 80, 111 (1996)
- ¹⁰ A. N. Aleshin, K. Lee, J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, Synth. Met. 99, 27 (1999)
- ¹¹ Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, Synth. Met. 87, 171 (1997)
- ¹² S. T. Lee, Z. Q. Gao, L. S. Hung, Appl. Phys. Lett. 75(10), 1404 (1999)
- ¹³ C. Jonda, A. B. R. Mayer, U. Stolz, A. Elschner, A. Karbach, J. Mat. Sci. 35, 5645 (2000)
- ¹⁴ C.-I. Chao, K.-R. Chuang, S.-A. Chen, Appl. Phys. Lett. 69(19), 2894 (1996)
- ¹⁵ T. Kugler, W. R. Salaneck, H. Rost, A. B. Holmes, Chem. Phys. Lett. 310,391 (1999)
- ¹⁶ L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs, Appl. Phys. Lett. 75(22), 3557 (1999)
- ¹⁷ P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Phys. Rev. Lett. 31,44 (1973)
- ¹⁸ P. Sheng, Phys. Rev. B 21, 2180 (1980)
- ¹⁹ L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, Phys. Rev. B 50, 5196 (1994)
- ²⁰ A. N. Aleshin, S. R. Williams, A. J. Heeger, Synth. Met. 94, 173 (1998)
- ²¹ G. Greczynski, T. Kugler, W. R. Salaneck, Thin Solid Films 354, 129 (1999)
- ²² K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs, W. R. Salaneck, Synth. Met. 89, 161 (1997)
- ²³ D. J. Pinner, R. H. Friend, N. Tessler, J. Appl. Phys. 86(9), 5116 (1999)
- ²⁴ M. Thelakkat, R. Fink, P. Pösch, J. Ring, H.-W. Schmidt, Polym. Prep. 38, 394 (1997)
- ²⁵ T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, Appl. Phys. Lett. 75(12) (1999)
- ²⁶ D. E. Aspnes, J. E. Rowe, Phys. Rev. B 5, 4022 (1972)
- ²⁷ A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, Synth. Met. 111, 139 (2000).
- ²⁸ A. Schreiber, EP IV, Uni Bayreuth, nicht veröffentlichter Bericht (1997)
- ²⁹ J. C. Scott, G. G. Malliaras, W. D. Chen, J.-C. Breach, J. R. Salem, P. J. Brock, S. B.

-
- Sachs, C. E. D. Chidsey, Appl. Phys. Lett. 74(11), 1510 (1999)
- ³⁰ S. A. VanSlyke, C. W. Tang, U. S. Patent No. 4539507 (1985)
- ³¹ M. A. Baldo, D. F. O'Brian, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 60(20), 14422 (1999)
- ³² B. J. Chen, W. Y. Lai, Z. Q. Gao, C. S. Lee, S. T. Lee, W. A. Gambling, Appl. Phys. Lett. 75(25), 4010 (1999)
- ³³ H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D. L. Wilkinson, G. Müller, O. Kumberger, Z. Naturforsch. B 46, 901 (1991).
- ³⁴ P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, J. Appl. Phys. 79(10), 7991 (1996)
- ³⁵ A. Rajagopal, A. Kahn, J. Appl. Phys. 84(1), 355 (1998)
- ³⁶ S. F. Alvarado, L. Libioulle, P. F. Seidler, Synth. Met. 91, 69 (1997)
- ³⁷ G. Greczynski, M. Fahlman, W. R. Salaneck, N. Johansson, D. A. dos Santos, J. L. Bredas, Thin Solid Films 363, 322 (2000)
- ³⁸ V.-E. Choon, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, Appl. Phys. Lett. 72(21), 2689 (1998)
- ³⁹ P. Bröms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Löglund, W. R. Salaneck, Synth. Met. 74, 179 (1995)
- ⁴⁰ T. Förster, Discuss. Faraday Soc. 27, 7 (1959)
- ⁴¹ N. Tessler, Appl. Phys. Lett. 77(12), 1897 (2000)
- ⁴² S. K. So, W. K. Choi, L. M. Leung, K. Neyts, Appl. Phys. Lett. 74(14), 1939 (1999)
- ⁴³ J. Birgersson, M. Fahlman, P. Bröms, W. R. Salaneck, Synth. Met. 80, 125 (1996)
- ⁴⁴ W. Schottky, Z. Phys. 118, 539 (1942)
- ⁴⁵ I. H. Campbell, D. L. Smith, Appl. Phys. Lett. 74(4), 561 (1999)
- ⁴⁶ R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. R. Soc. London Ser. A 119, 173 (1928).
- ⁴⁷ S. Barth, U. Wolf, H. Bässler, P. Müller, H. Riel, H. Vestweber, P. F. Seidler, W. Rieß, Phys. Rev. B, 60(12), 8791 (1999)
- ⁴⁸ U. Wolf, V. I. Arkhipov, H. Bässler, Phys. Rev. B 59, 7507 (1999)
- ⁴⁹ C. Jonda, A. B. R. Mayer, W. Grothe, J. Appl. Phys. 85(9), 6884 (1999)
- ⁵⁰ P. E. Burrows, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 64(17), 2285 (1994)
- ⁵¹ U. Wolf, S. Barth, H. Bässler, Appl. Phys. Lett. 75(14), 2035(1999)
- ⁵² H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N. X. Hu, A. M. Hor, G. Xu, Appl. Phys. Lett. 72(21), 2642 (1998)
- ⁵³ M. Stöbel, „Elektroneninjizierende Kontakte für organische Leuchtdioden“, Shaker Verlag, 83 (1999)
- ⁵⁴ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, U. S. Patent No. 4885211 (1989)
- ⁵⁵ J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheatss, R. L. Moon, J. Appl. Phys. 80(10), 6002 (1996)
- ⁵⁶ P. Bröms, J. Birgersson, W. R. Salaneck, Synth. Met. 88, 255 (1997)

-
- ⁵⁷ M. Redecker, H. Bässler, Appl. Phys. Lett. 69, 70 (1996)
- ⁵⁸ M. Liess, C. Giebeler, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, G. Webster, G. Ruani, R. Michel, C. Taliani, Synth. Met. 102, 1075 (1999)
- ⁵⁹ F. Rohlffing, T. Yamada, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. 86(9), 4978 (1999)
- ⁶⁰ I. H. Campbell, M. D. Joswick, I. D. Parker, Appl. Phys. Lett. 67(21), 3171 (1995)
- ⁶¹ A. Elschner, Bayer AG, persönliche Mitteilung
- ⁶² C. Bauer, Diplomarbeit, Mainz (1997)
- ⁶³ A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, E. Werner, W. Brütting, Synth. Met. 111, 273 (2000)
- ⁶⁴ F. Charra, M.-P. Lavie, A. Lorin, D. Fichou, Synth. Met. 65, 13 (1994)
- ⁶⁵ E. W. Forsythe, D.C. Morton, C. W. Tang, Yongli Gao, Appl. Phys. Lett. 73(11), 1457 (1998)
- ⁶⁶ S. Karg, J. Steiger, H. von Seggern, Synth. Met. 111, 277 (2000)
- ⁶⁷ J. Kalinowski, N. Camaioni, P. Di Marco, V. Fattori, A. Martelli, Appl. Phys. Lett. 72(5), 513 (1998)
- ⁶⁸ z.B. in R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter 6, 1379 (1994)
- ⁶⁹ S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 72(13), 1593 (1998)
- ⁷⁰ I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu, Appl. Phys. Lett. 73(5), 662 (1998).
- ⁷¹ S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 74(5), 670 (1999)
- ⁷² E. Tutis, M.-N. Bussac, L. Zuppiroli, Appl. Phys. Lett. 75(24), 3880 (1999)
- ⁷³ s. z.B. Dissertation Frank Steuber, Uni Erlangen-Nürnberg 1999
- ⁷⁴ B. Chen, S. Liu, Synth. Met. 91, 169 (1997)
- ⁷⁵ S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, Synth. Met. 111, 331 (2000)
- ⁷⁶ S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, H. Bässler, J. Appl. Phys. 89(7), 3711 (2001)
- ⁷⁷ C. Giebeler, S. A. Whitelegg, A. J. Campbell, M. Liess, S. J. Martin, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, G. Webster, P. L. Burn, Appl. Phys. Lett. 74(24), 3714 (1999)
- ⁷⁸ D. Zou, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. 87(4), 1951 (2000)
- ⁷⁹ D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett. 72(19), 2484 (1998)
- ⁸⁰ P. Mark, W. Helfrich,
- ⁸¹ J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber and J. Simmerer, J. Appl. Phys., 86, 3895 (1999)
- ⁸² C. Jonda, A. B. R. Mayer, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, A. Schreiber, D. Haarer, D. Terrel, Adv. Mat. For Optics And Electronics 9(3), 117 (1999)
- ⁸³ P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, H. Bässler, J. Chem. Phys. 94(8), 5447 (1991)
- ⁸⁴ D. J. Pinner, R. H. Friend, N. Tessler, Synth. Met. 111-112, 257 (2000)
- ⁸⁵ V. R. Nikitenko, V. I. Arkhipov, Y. H. Tak, J. Pommerehne, H. Bässler, H. H.

Hörhold, J. Appl. Phys. 81, 7514 (1997)

⁸⁶ J. M. Lupton, V. R. Nikitenko, I. D. W. Samuel, H. Bässler, J. Appl. Phys. 89(1), 311 (2001)

⁸⁷ A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)

⁸⁸ Lebensdauer-Messung der Bayer AG (1997)

⁸⁹ J. Hu, M. Lu, J. R. Cao, K. L. Wang, L. S. Liao, Z. B. Deng, X. M. Ding, X. Y. Hou, S. T. Lee, Thin Solid Films 363, 240 (2000)

⁹⁰ A. Böhler, S. Dir, H.-H. Johannes, D. Ammermann, W. Kowalsky, Synth. Met. 91, 95 (1997)

⁹¹ D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett. 72(19), 2484 (1998)

⁹² D. Zou, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. 87(4), 1951 (2000)

⁹³ Z. D. Popovic, H. Aziz, N.-X. Hu, A.-M. Hor, G. Xu, Synth. Met. 111-112, 229 (2000)

⁹⁴ Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson, C. Tripp, Thin Solid Films 363, 6 (2000)

⁹⁵ M. Hiramoto, K. Koyama, K. Nakayama, M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. 76(10), 1336 (2000)